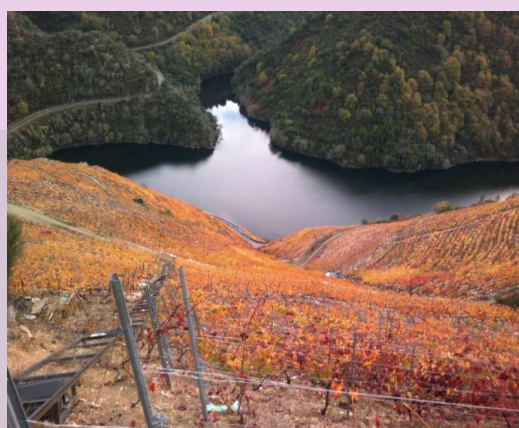


Composición bioquímica de la variedad *Mencía*
(*Vitis vinifera* L.) en la D.O. Ribeira Sacra:
influencia del *terroir* y adaptación al cambio climático.

Universidade de Vigo



Iria Rodríguez Vega
Tesis Doctoral, 2014



CSIC

Universidade de Vigo

Composición bioquímica de la variedad *Mencía* (*Vitis vinifera*, L.) en la D.O. Ribeira Sacra: influencia del *terroir* y adaptación al cambio climático.

Memoria para optar al título de
Doctora por la Universidad de Vigo,
presentada por:

Iria Rodríguez Vega

Pontevedra, 23 de julio de 2014

El **Dr. ANTÓN MASA VÁZQUEZ**, Científico Titular del CSIC y responsable del grupo de Bioquímica de la vid en la Misión Biolóxica de Galiza y el **Dr. JOSÉ MANUEL GARCÍA QUEIJEIRO**, Profesor Titular del Departamento de Biología Vegetal y Ciencias del Suelo de la Universidad de Vigo

CERTIFICAN:

Que la presente Tesis Doctoral, titulada “**Composición bioquímica de la variedad *Mencia* (*Vitis vinifera*, L.) en la D.O. Ribeira Sacra: influencia del *terroir* y adaptación al cambio climático**”, que presenta Dña. Iria Rodríguez Vega para optar al Grado de Doctora por la Universidad de Vigo, fue realizada bajo su dirección y, estando concluída, autorizan su presentación para que pueda ser evaluada por el Tribunal correspondiente.

Y para que conste, firmamos en Pontevedra, a 23 de julio de 2014.



Antón Masa Vázquez



Jose Manuel García Queijeiro

El trabajo de investigación recogido en esta Memoria fue realizado durante cuatro años en el grupo de Bioquímica de la vid de la Misión Biolóxica de Galicia (CSIC) con la concesión de la Beca de Posgrado para la Formación de Profesorado Universitario (FPU) concedida por el Ministerio de Educación Cultura y Deporte de España con referencia AP2009-3294. Las fotos mostradas en esta memoria han sido realizadas por la autora de la Tesis.

Los resultados obtenidos a lo largo de estos cuatro años han dado lugar a los siguientes trabajos de investigación:

Capítulos de libros:

García-Queijeiro J., **Rodríguez I.**, Vilanova M. (2009). Exigencias térmicas de algunas variedades tradicionales de Galicia. En *Nuevos Horizontes en Viticultura y Enología*. Ed. Servizo de Publicacións Universidade de Vigo-Ourense. (I.S.B.N: 978-84-8158-438-7).

J. M. Queijeiro, **Rodríguez-Vega I.**, M. Vilanova. Relaciones entre las características del suelo y el *terroir* en los viñedos de la D.O. Ribeira Sacra (Galicia, NO de España). En *Retos y Oportunidades en la Ciencia del Suelo*. Ed. Andavira Editora, S.L. (I.S.B.N: 978-84-8408-769-4).

Contribución a congresos nacionales e internacionales:

I. Rodríguez-Vega, M.E. Valdés, D. Moreno, M. Vilanova. Póster: Terroir effect on amino acid profile of *Vitis vinifera* cv. *Mencia* from NW Spain. 9th International Symposium on Grapevine Physiology and Biotechnology. La Serena (Chile), 21-26 Abril 2013.

I. Rodríguez-Vega, P. Canosa, J.M. García-Queijeiro, A. Masa, M. Vilanova. Póster: Volatile composition of *Mencia* grape cultivar in five edafoclimatic situations (Ribeira Sacra, NW Spain). IX International Terroir Congress. Dijon-Reims (Francia), Junio 2012.

Rodríguez-Vega I., García-Queijeiro J.M., Masa A., Vilanova M. Póster: Influence of the geographic area on phenology and ripening of *Mencía* grape cultivar (Ribeira Sacra, NW Spain). IX International Terroir Congress. Dijon-Reims (Francia), Junio 2012.

Rodríguez-Vega I., Otero-Mazoy, I., Canosa, P., Queijeiro, J.M., Masa A., Vilanova, M. Póster: Maduración de la uva *Mencía* en Amandi y Chantada (D.O. Ribeira Sacra) durante las campañas 2009 y 2010. Seminario sobre Biodiversidad Vegetal en el Sistema Agroforestal Atlántico. Pontevedra, 27-28 de octubre de 2010.

Rodríguez I., Queijeiro J., Masa A., Vilanova M. Póster: Influence of elevation and slope exposure on must volatiles of *Mencía* cultivar from Ribeira sacra (NW Spain). 28th International Horticultural Congress. Lisboa (Portugal), 23-27 de agosto de 2010.

Rodríguez I., Vilanova M., Masa A., Queijeiro J. Póster: Edaphoclimatic influences on *Mencía* grapevine phenology for Amandi (Ribeira Sacra, NW Spain). 28th International Horticultural Congress. Lisboa (Portugal), 23-27 de agosto de 2010.

Rodríguez I., Queijeiro J., Masa A., Vilanova M. Póster: Climatic influence on *Mencía* grapevine phenology for Amandi (Ribeira Sacra, Spain). VIII International Terroir Congress. Soave (Italia), 14-18 de junio de 2010.

Rodríguez I., Queijeiro J., Masa A., Vilanova M. Póster: Ripening of the *Mencía* grape cultivar in different edaphoclimatic situations (D.O. Ribeira Sacra, Spain). VIII International Terroir Congress. Soave (Italia), 14-18 de junio de 2010.

Queijeiro J., Vilanova M., **Rodríguez I.**, De la Montaña J. Póster: Paysages viticoles et terroir dans la AOC Ribeira Sacra (Galicia, NW Espagne). VIII International Terroir Congress. Soave (Italia), 14-18 de junio de 2010.

Queijeiro J.M., **Rodríguez I.**, Vilanova M. Póster: Problemas de fertilidad en los suelos de viñedo de la D.O. Ribeira Sacra (Galicia, NO de España). IV Congreso Sobre Uso y Manejo del Suelo – UMS10. A Coruña, 14-16 de julio de 2010.

Rodríguez I., Rodríguez A., Fernández P. Comunicación oral y póster: “*Ribeira Sacra: paradise of biodiversity and a spectacular vineyard area in Galicia, Spain*” 23th Annual Caretakers of Environment International Conference. Aberdeen, Scotland, 5-11 julio de 2009.

Quizá hayan sido sus colores, sus olores, sus formas, su gente o simplemente los sentimientos que me unen a la Ribeira Sacra los motivos que me han llevado a iniciar esta aventura, este sueño. Sueño que no sería posible sin el apoyo de todas aquellas personas que no dudaron ni un segundo de que lo conseguiría y que tuvieron claro, desde el primer momento, que con voluntad y constancia todo se consigue. Personas como mi padre, quien, incondicionalmente, me acompañó por las laderas escarpadas de la Ribeira Sacra durante los cuatro años que ha durado este proyecto, con el único objetivo de proporcionarme el aliento suficiente para no rendirme. Daba igual que hiciese calor o frío, que cayese la tormenta más grande o que se hiciese de noche en medio de la nada, él siempre estaba ahí; al igual que mi madre, mi hermana, mi sobrino y ahijado, mi cuñado y mi abuela que, con el mismo fin, han conseguido enseñarme que lo más importante en la vida es el apoyo y la unión de la familia, dejando claro que siempre hay un motivo para sonreír.

Sentirme arropada por personas como mis tíos, Conchita y Ramonín, han hecho que, con su ayuda y cariño, este reto fuese mucho más fácil. Además, he tenido la suerte de poder contar con una de las personas que más huella ha dejado en mi vida, Julio, el pilar fundamental en los momentos más difíciles, persona con la que he compartido cada segundo de mi tiempo en esta etapa y quien, con su amor y paciencia, me ha hecho entender que la vida sin él no tiene ningún sentido. Al mismo tiempo he podido contar con el cariño y la disposición de mis suegros a los que les estoy muy agradecida.

Pero además de la familia también forma parte de esta memoria una persona fascinante, un ejemplo de bondad, de honestidad. Una persona capaz de escucharte, de entenderte y perdonarte, persona que además de poseer una gran sabiduría, también ha tenido el valor de arriesgar y luchar por el sueño de una doctoranda. No podría estar hablando de otra persona que no fuese Antón, a quien le debo que por fin tengáis sobre vuestras manos esta memoria y al que le estaré eternamente agradecida por todo lo que ha hecho por mí; y a su vez a Carmen a la que agradezco su paciencia y comprensión.

Esta memoria está rodeada de momentos inolvidables que he vivido junto a mucha gente, entre ellas mis amigas *mosqueteras*, Pili –compañera de batalla- y Ana Pitu –mi confidente-, de quienes he aprendido muchas cosas y a las que agradezco su contribución en este proyecto; pero sobre todo por su amistad y por todos los momentos que hemos vivido juntas. Además me gustaría destacar la ayuda de Dori y, en especial, de

Soli quien me ha guiado y apoyado en estos últimos momentos tan agotadores. Al final hemos demostrado ser un equipo unido, cumpliendo nuestros objetivos y demostrando que después de un gran esfuerzo siempre viene una recompensa.

Me gustaría agradecer a mis directores los Doctores José Manuel García Queijeiro y Antón Masa Vázquez que hubiesen creído en mí y me hubiesen apoyado haciendo posible que esta Tesis se hiciese realidad.

También quiero mostrar mi agradecimiento a la dirección y administración de la Misión Biológica de Galicia-CSIC, así como a todas aquellas personas que han hecho que me lleve un buen recuerdo del centro donde realicé mi tesis doctoral. Con un especial cariño a Marta Santalla, Paula, María Lores, Antonio de Ron, José Jiménez, Miriam, Luz, Salva, Natalia, Mercedes, Suso, Benito, César, Dani, José Antonio, Pedro, Elena, Pablo, Lucía, Lina, Rosa, Benicio, María Tortosa, Tamara, Marta Francisco, Xoán Carlos, Xosé, Luis Sanpedro, Rafa y mi gran amigo y pronto Doctor el *licenciado* Luis Godoy.

Debo hacer una mención especial al Doctor Javier Rodríguez Rajo -coordinador del Programa de Doctorado en Ciencia y Tecnología Agroalimentaria de la Universidad de Vigo- por el asesoramiento y apoyo recibido en todo momento.

Agradecer también la ayuda de mis compañeros del laboratorio de Viticultura del Instituto Tecnológico y Agroalimentario de Extremadura (INTAEX), en especial a Inma Talaverano y al laboratorio de Biotecnología Agroalimentaria del Centro de Investigación Transferencia e Innovación (CITI) de Ourense, en especial a Raquel Rodríguez.

Quiero dar las gracias profundamente al Consejo Regulador de la Ribeira Sacra y a sus chicas Bea, Ruth, Merchy, Fe, Marta, Eva y en especial a mi amiga Ana Belén por toda la ayuda prestada durante estos cuatro años, así como al Centro del Vino de la Ribeira Sacra, especialmente a Manola Porto por su trato personal.

Mis más sinceros agradecimientos a las bodegas Algueira, José Manuel Rodríguez González, Lobeiras, Val de Quiroga, Miguel Ángel Garrido Raña, Ponte da Boga, Cachín, Moure, Viña Garoña y María Sara Vázquez Soengas, y a su vez, a los viticultores de la Ribeira Sacra que han colaborado desinteresadamente en este proyecto, en especial a Fernando Algueira y a Ana por su trato y disposición.

Y ya por último dar las gracias a todas mis amigas y amigos por haber estado ahí cuando los necesité, en especial a Diana y Óscar.

A todos, muchas gracias!

*A mis padres
Pedro e Isabel*



ÍNDICE

RESUMEN

INTRODUCCIÓN

1. EL SECTOR VITIVINÍCOLA EN GALICIA	1
2. LA RIBEIRA SACRA	6
3. EL MATERIAL VEGETAL: LA MENCÍA	15
4. COMPOSICIÓN BIOQUÍMICA DE LA MENCÍA	18
COMPUESTOS FENÓLICOS	19
Compuestos no flavonoideos	20
Ácidos hidroxibenzoicos	20
Ácidos hidroxicinámicos	21
Estilbenos	22
Compuestos flavonoideos	24
Antocianos	24
Flavonoles	28
Flavan-3-oles monoméricos	30
Flavan-3-oles poliméricos	31
COMPUESTOS AROMÁTICOS	34
C13-norisoprenoides	35
Las pirazinas	35
Compuestos terpénicos	36
Precursores de origen varietal	38
Ácidos grasos insaturados	40
Carotenoides	41
Compuestos fenólicos	43
Precursores prefermentativos	44
COMPUESTOS NITROGENADOS	44
Nitrógeno amoniacal	45
Aminoácidos	46
5. EL CLIMA Y LA VITICULTURA	50
INFLUENCIA DE LA ALTITUD	51
INFLUENCIA DE LA EXPOSICIÓN	53
6. LOS SUELOS	56
MICROCLIMAS Y SOCALCOS	57
7. FENOLOGÍA Y CICLO ANUAL DE CRECIMIENTO DE LA VID	59
8. CONCEPTO DE TERROIR	64

OBJETIVOS.....	67
MATERIAL Y MÉTODOS.....	71
1. MATERIAL VEGETAL Y DISEÑO EXPERIMENTAL.....	73
2. PRODUCTOS QUÍMICOS.....	79
3. CARACTERIZACIÓN CLIMÁTICA DE LAS PARCELAS.....	79
CÁLCULO DE LOS ÍNDICES CLIMÁTICOS VITÍCOLAS.....	80
4. FENOLOGÍA.....	83
5. ANÁLISIS DE SUELOS.....	84
6. ANÁLISIS QUÍMICO DEL MOSTO.....	86
7. ANÁLISIS BIOQUÍMICO DE UVAS Y MOSTOS.....	87
ANÁLISIS DE COMPUESTOS FENÓLICOS.....	88
Extracción de antocianos.....	88
Extracción de derivados fenólicos no antociánicos.....	88
Análisis cromatográfico de los antocianos.....	89
Análisis cromatográfico fracción no antociánica.....	90
Análisis de datos y cuantificación.....	91
ANÁLISIS DE COMPUESTOS AROMÁTICOS.....	92
Extracción de compuestos volátiles.....	92
Análisis cromatográfico de compuestos aromáticos.....	93
Identificación y cuantificación de compuestos aromáticos.....	94
ANÁLISIS DE COMPUESTOS AMINOACÍDICOS.....	94
Extracción de compuestos aminoacídicos.....	94
Análisis cromatográfico de aminoácidos.....	95
Cuantificación de compuestos aminoacídicos.....	95
9. ANÁLISIS ESTADÍSTICO.....	96
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	97
1. CARACTERIZACIÓN CLIMÁTICO-EDAFOLÓGICA DE LA RIBEIRA SACRA Y FENOLOGÍA DE LA VARIEDAD MENCÍA.....	99
CLIMA.....	100
Temperatura.....	100
Caracterización climática 2003-2012.....	100
Caracterización climática 2009-2012.....	107
Precipitaciones.....	121
Índices climáticos.....	128
FENOLOGIA.....	133
Duración del ciclo y exigencias de calor.....	138

SUELOS	141
Propiedades físicas	141
Propiedades químicas	142
Bases de cambio	143
2. COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS MOSTOS	147
3. CARACTERIZACIÓN BIOQUÍMICA DE LA VARIEDAD <i>MENCÍA</i>:	
EFFECTO DEL <i>TERROIR</i>	149
COMPOSICIÓN FENÓLICA DE LA <i>MENCÍA</i>	149
Antocianos	149
Flavonoles	176
Flavan-3-oles	193
Derivados hidroxicinámicos	207
Estilbenos	220
COMPOSICIÓN AROMÁTICA DE LA <i>MENCÍA</i>	247
Fracción aromática libre	247
Fracción aromática ligada	272
COMPOSICION AMINOACÍDICA DE LA <i>MENCÍA</i>	302
CONCLUSIONES	315
BIBLIOGRAFÍA	321
ANEXOS	357



RESUMEN

En esta memoria se recoge el trabajo realizado durante cuatro años con el objetivo de estudiar la composición bioquímica de la variedad *Mencía* en la D.O. Ribeira Sacra, así como la incidencia que las condiciones ambientales (clima, topografía, suelo, etc) ejercen sobre esta composición. De este modo se pretende sentar las bases para posteriores trabajos sobre el efecto del *terroir* en la viticultura de la D.O. que puedan dar pautas de comportamiento frente a las previsibles consecuencias del cambio climático sobre la viticultura de la Ribeira Sacra, una zona vitivinícola que por sus especiales características se comporta como un verdadero laboratorio en esta disciplina del conocimiento.

Se trata, por tanto, de estudiar el efecto *terroir* en la composición bioquímica de la *Mencía* en las diferentes situaciones ambientales existentes en la D.O. Ribeira Sacra, un concepto íntimamente relacionado con la calidad de la uva y el vino y –por tanto- de innegable interés para los viticultores, que ven en la calidad y la diferenciación de sus vinos el objetivo final de su trabajo en campo y bodega. En efecto, en función de las diferentes condiciones ambientales en que se desarrolla la planta –y dependiendo también de las labores de cultivo que se le apliquen- será posible conseguir vinos que respondan a determinados criterios de tipicidad y calidad, aspectos todos ellos ligados en muy buena medida a la composición fenólica y aromática de la uva de la que proceden y, de forma indirecta, a su composición aminoacídica.

A través del estudio del clima de la D.O., del seguimiento de la fenología de la *Mencía* y del posterior análisis de la composición bioquímica de sus uvas, se ha abordado la influencia de los distintos componentes ambientales en su calidad. Sin perder de vista la dificultad que encierra el estudio de todos los parámetros que implican al *terroir* en un solo experimento, tratamos de establecer las posibles correlaciones entre el contenido en compuestos de naturaleza fenólica, aromática y aminoacídica de las uvas y aquellos parámetros ambientales que a nuestro juicio identifican a las distintas subzonas y parcelas de la D.O. Ribeira Sacra de las que proceden.

La complejidad del trabajo, en el que se han estudiado las características climáticas y edafológicas de la Ribeira Sacra y la caracterización fenológica y bioquímica de la variedad *Mencía*, y que ha permitido estudiar la composición fenólica, aromática y aminoacídica de la principal variedad tinta

cultivada en Galicia, junto con la variedad de aspectos metodológicos considerados para su realización, lo convierte en la contribución más completa que sobre la variedad *Mencia* se ha hecho hasta el momento.

En este sentido, la utilización combinada de diversas técnicas cromatográficas y espectrofotométricas (HPLC-DAD, HPLC-IC, GS-MS), fue fundamental para llevar a cabo el aislamiento y la identificación de 47 derivados fenólicos (19 antocianos, 12 flavonoles, 5 flavan-3-oles, 9 derivados hidroxycinámicos y 2 estilbenos), 71 compuestos aromáticos (24 en la fracción libre y 47 en la fracción ligada, entre los que se encuentran: compuestos C6, alcoholes, terpenos, ácidos grasos, fenoles, compuestos carbonílicos, ésteres y C13-norisoprenoides) y 32 compuestos aminoácidos en los mostos del cultivar *Mencia*.

Las diferencias de concentración encontradas para estos compuestos en las subzonas estudiadas, nos confirman la idea de que el *terroir* afecta de forma importante a la composición bioquímica de las uvas en cada una de ellas y, por tanto, a la calidad final del vino, plasmada no solo en sus características organolépticas diferenciales, sino también en los importantes beneficios que algunos compuestos fenólicos y aromáticos ejercen sobre la salud.

Con estos conocimientos del efecto del *terroir* sobre la composición bioquímica de la *Mencia*, los viticultores podrán adaptar sus viñedos al medio en función del vino que deseen elaborar, potenciando bien aquellas cualidades que como el color, aromas o sabores aportan los distintos compuestos fenólicos, aromáticos y aminoácidos, bien aquellas beneficiosas para la salud que poseen muchos de ellos. Pero, además, podrán adaptarlos también a las nuevas condiciones climáticas que previsiblemente traerá consigo el cambio global.



INTRODUCCIÓN

1. EL SECTOR VITIVINÍCOLA EN GALICIA

Son muchas las hipótesis acerca de la expansión de la viticultura en Europa; así, y según Fregoni *y col.* (2003), los griegos habrían sido los principales responsables de dicha expansión, acercando la vid hacia el Oeste de la cuenca mediterránea. Posteriormente, los romanos continuarían esa expansión hacia Occidente y el centro de Europa, a partir de la Provincia de la Galia Transalpina (Provenza) aprovechando, por lo general, los valles de los ríos (Ródano, Rhin, Mosela, Duero, Miño, etc.) por lo que no se descarta la posibilidad de que hubieran introducido la vid también en Galicia. Ese carácter fluvial es la característica distintiva de la viticultura latina, contrapuesta a la viticultura griega, y que se atribuye a la preferencia de los romanos por vinos más ligeros y de menor cuerpo, menos alcohólicos pero más aromáticos y con mayor acidez. Aunque no existen documentos escritos que lo puedan corroborar, todo indica que fueron los romanos los que demostraron en la práctica que el cultivo de la vid se podía extender a climas más septentrionales, llegando hasta los 50° N, límite latitudinal que marca el cultivo de la vid (Fregoni *y col.*, 2003). Sin embargo, y a pesar de la estrecha relación de las áreas vitícolas gallegas con los valles fluviales, según Hernáez y Rodríguez (2006), apenas hay evidencias que permitan relacionar a los romanos con la introducción del cultivo de la vid en Galicia. Consideran estos autores más probable la introducción, por parte de los colonizadores romanos, de material genético sobre los ejemplares autóctonos de *Vitis silvestris*, seleccionados o no por pobladores primitivos del Occidente europeo, y argumentan su posición en base a la enorme variabilidad genética de nuestros cultivares ancestrales.

Y debemos destacar aquí el reciente trabajo de Díaz-Losada *y col.* (2012), que a partir de un exhaustivo estudio molecular del material genético existente en la colección de la Estación de Viticultura e Enología de Galicia (Xunta de Galicia) llegan a la conclusión de que las variedades cultivadas en Galicia tienen dos orígenes; un grupo asentado en la parte más occidental de nuestro país y en el que se incluyen la mayor parte de las variedades consideradas tradicionales, que tendría su origen en las variedades francesas y

que habría llegado a través de su cultivo en los monasterios tras la reconquista en el siglo X, y un segundo grupo (asentado en la parte más oriental de Galicia) con un origen en las variedades procedentes de la Meseta castellana y de Andalucía. La hibridación entre los genotipos introducidos, y la posterior selección por parte de los agricultores gallegos, sería la fuente de esa enorme variabilidad genética que hoy existe por adaptación a las condiciones climáticas locales.

En cualquier caso, en lo que la mayoría de los autores parecen estar de acuerdo es en que la aparición de una verdadera viticultura en Galicia no se habría producido hasta la Edad Media (Huetz de Lemp, 1967). La carta de fundación del monasterio de Santo Estevo de Atán (Sober, Lugo) en el año 816 contiene la que, según este autor, se viene considerando como la primera referencia específica al cultivo de la vid en Galicia.

Todo indica que, desde un principio, el desarrollo de los viñedos en el interior de Galicia tuvo mucho que ver con la labor de las órdenes monásticas y en general con la de la Iglesia, que a partir de la consolidación del Camino de Santiago impulsaron las peregrinaciones y con ellas la demanda de vino, que se consideraba como uno de los elementos básicos de la dieta. Hay que señalar en este sentido, que durante la Edad Media la vid llegó a cultivarse en zonas en las que actualmente está desaparecida, pero en términos generales ya ocupaba su emplazamiento actual (Hidalgo, 1999).

Esta situación de fuerte crecimiento del viñedo, muy particularmente en la zona de los Riberios del Avia y Ourense, culmina en el siglo XVI. En ese momento, Ribadavia era el centro de un activo comercio vitícola, ya que, además de abastecer al mercado gallego, enviaba vino a Castilla, la cornisa Cantábrica, Portugal e incluso a la Bretaña francesa e Inglaterra, que figuraron entre los principales destinos de sus exportaciones durante gran parte de aquel siglo.

A finales del siglo XVI y principios del XVII, y como consecuencia de las guerras entabladas por Felipe II con Inglaterra, el comercio exterior se vio seriamente perjudicado, acentuándose el declive a partir de la independencia de Portugal y el asentamiento de los ingleses en Oporto (Huetz de Lemp, 1967). Esta crisis, provocada por la pérdida de los mercados exteriores, se

agrava en el siglo XVIII con la pérdida, primero, de los mercados de la cornisa Cantábrica y, posteriormente, por el aumento de la competencia del mercado interior. En esa época el Ribeiro empieza a perder sus mercados tradicionales del Norte, que se orientan hacia los vinos blancos de Castilla, la Rioja, Navarra y Cataluña, más económicos aunque muy probablemente de inferior calidad. Pero, además, a lo largo de las Rías Baixas y en algunas zonas de las Rías Altas, surgen nuevos viñedos que compiten con los vinos del Ribeiro, que según Huetz de Lemps (1967) se ven penalizados por sus elevados precios y por el mal estado de las vías de comunicación que dificultan y encarecen el suministro.

Como consecuencia de esta nueva situación, se produce un progresivo abandono de las viñas en las zonas de pendiente y, paralelamente, la introducción del viñedo en la vega del río Avia, en donde se llega a establecer hasta el borde del mismo río, siendo reemplazadas las cepas tradicionales por otras más productivas (Huetz de Lemps, 1967). La consecuencia directa a nivel global fue un aumento de la producción, una pérdida notable de la calidad y, tal vez, un incremento de la superficie vitícola (Santos Solla, 1992).

A mediados del siglo XIX queda prácticamente configurado el mapa vitivinícola actual en lo que a su distribución geográfica se refiere. De acuerdo con Santos Solla (1992) a partir del siglo XIX el viñedo se sitúa a lo largo de las Rías Baixas, tanto en los municipios costeros como en los interiores, hasta la ría de Muros-Noia, extendiéndose hacia el Este a través del valle del Ulla. Al Sur penetraba por el curso del Miño y sus afluentes en la comarca del Baixo Miño, hasta contactar con las zonas vitícolas de Ourense. Y aunque el viñedo ourensano se localizaba mayoritariamente en torno al Miño y al Sil y en los valles protegidos de sus afluentes –de forma particular el Avia y el Arnoia, pero también el Bibei, Xares o Návea- también había dos áreas aisladas en el Sur de la provincia, la Baixa Limia y el valle del Támega. En la provincia de Lugo seguía el curso del Miño hasta la confluencia con el Sil, por donde continuaba en la parte ourensana del Cabe y por la depresión de Monforte de Lemos, aunque se debe referir también la existencia de pequeños viñedos en puntos aislados de la provincia, como en el valle del Navia y sobre todo en la costa

Norte y que se extendían hacia A Coruña, en torno al golfo Ártabro, pero también en Cedeira, Bares y Ribadeo.

En la Figura 1, tomada de Huetz de Lemps (1967), se muestra la localización del viñado en Galicia en 1845 que, en lo fundamental, coincide ya con la distribución actual, por más que nuestros viñedos hayan sufrido una merma importante a partir de esa época como consecuencia del ataque de distintas plagas desconocidas hasta entonces.

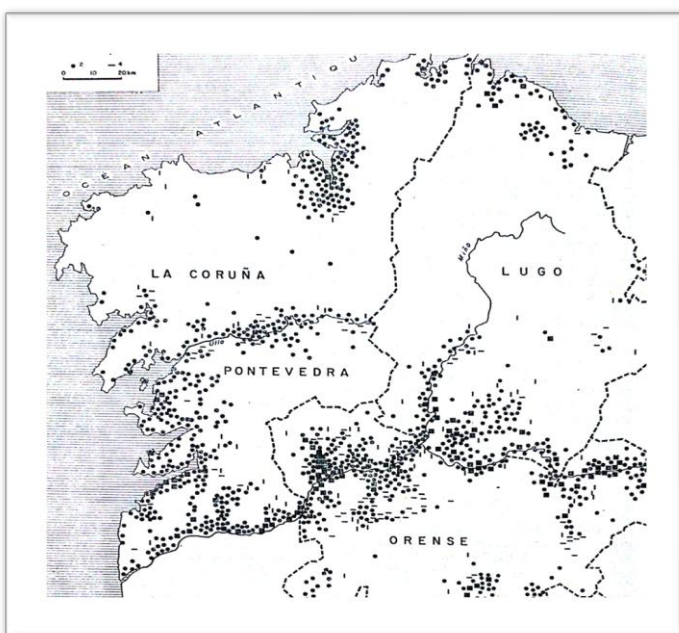


Figura 1. Extensión del viñado en Galicia en 1845 (Huetz de Lemps)

Oídio, mildiú y filoxera tienen mucho que ver, en efecto, con el desarrollo posterior de nuestra viticultura. No vamos a profundizar en la problemática y consecuencias de estas plagas en nuestro viñado, aspectos magníficamente recogidos por Huetz de Lemps (1967) y por Santos Solla (1992); nos limitaremos a mencionar que el impacto de la filoxera (*Dactylosphaera vitifoliae*) fue muy notable en el sector vitivinícola e impuso una nueva forma de cultivar las viñas. En efecto, la búsqueda de plantas resistentes, la introducción de la técnica del injerto, la sustitución de algunas

de las variedades más apreciadas y tradicionales por otras que daban un vino de inferior calidad (incluso por híbridos productores directos), y la creación de los primeros viveros gallegos en Vitoria (O Barco) y Monforte de Lemos, de la mano este último de la Estación Ampelográfica de la Diputación de Lugo, pueden considerarse cambios en cierta medida revolucionarios, pues modificaron profundamente nuestra viticultura tradicional.

En cualquier caso, tal como recoge Sol Zamuz en su Tesis Doctoral “Estudo da composición fenólica da caste Albariño (*Vitis vinífera* L.) na Denominación de Orixe Rías Baixas” (2013), el sector vitivinícola gallego –y su propia evolución– dista mucho de ser uniforme; muy al contrario, nuestra viticultura viene caracterizada por la complejidad que le proporcionan tanto la diversidad climática existente como la de los suelos de cultivo sobre los que se asienta. Y junto a clima y suelo –y en estrecha relación con ambos– se debe considerar también el relieve como un factor determinante de la localización de la vid, por más que en este caso la influencia se pueda intuir más indirecta.

Y esta diversidad de climas y suelos y la relativa especificidad del material vegetal de la que hemos venido hablando –que da lugar a la coexistencia en nuestra Viticultura de diversas zonas vitícolas que en determinados casos pueden incluir a varias regiones mesoclimáticas– aportan, junto a la acción humana y la tradición, tipicidad y especificidad a los vinos elaborados en cada una de estas zonas. Y es precisamente para proteger estas características particulares de los vinos de una determinada zona, y la autenticidad del material vegetal con el que se han elaborado, que surgen las Denominaciones de Origen (DO) que garantizan, además, los derechos del consumidor.

En la actualidad, en Galicia, que de acuerdo con los datos recogidos en el “Avance Anuario de Estadística 2013” (MAGRAMA, 2014) dedica al cultivo de la vid una superficie de terreno de alrededor de unas 26.092 ha con una producción en torno a las 150.000 t de uva, todas ellas destinadas a vinificación, se reconocen cinco Denominaciones de Origen Protegidas (D.O.P.), Ribeiro, Valdeorras, Rías Baixas, Monterrei y Ribeira Sacra y tres indicaciones geográficas protegidas (IGP), a las que se acogen los denominados *Vinhos da Terra* de Val do Miño-Ourense, Betanzos y Barbanza e Iria.

En la Figura 2 se representan gráficamente las distintas comarcas vitícolas gallegas amparadas por alguna de estas figuras administrativas.

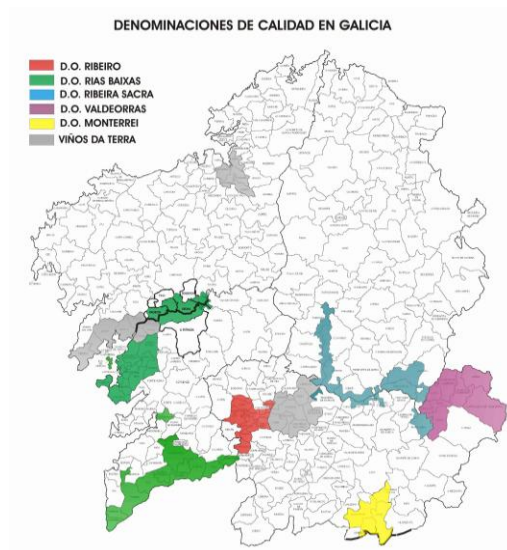


Figura 2. Situación de las comarcas vitivinícolas amparadas por las denominaciones geográficas de calidad en Galicia (D.O. e I.G.P.).

Sin por ello restar importancia a las demás zonas de producción vitivinícola, vamos a limitarnos en el siguiente apartado a describir la D.O. Ribeira Sacra, por ser ésta en la que hemos desarrollado nuestro estudio. En este sentido, abordaremos tanto aspectos históricos y culturales como aquellos que forman parte de lo que se viene denominando *terroir*, que –de forma general- comprenden clima, suelo y cultivo y sus interacciones.

2. LA RIBEIRA SACRA

La Denominación de Origen Ribeira Sacra se encuentra localizada al Noroeste de España en la Comunidad Autónoma de Galicia (Figura 3), concretamente en el Sur de Lugo y Norte de Ourense, siguiendo el curso de los ríos Sil y Miño. Desde el punto de vista geográfico lo acertado de esa delimitación ofrece pocas dudas, ya que su ámbito territorial coincide estrictamente con las laderas y vertientes del Sil desde Montefurado hasta su

desembocadura en el Miño en Os Peares y del Miño desde Os Peares hasta cerca de la localidad de Portomarín.

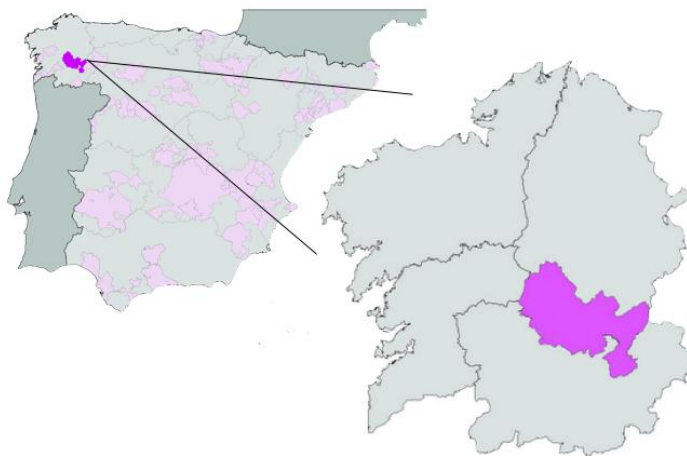


Figura 3. Localización de la Denominación de Origen Ribeira Sacra.

Tal y como podemos observar en la Tabla 1, se extiende a lo largo de unos 200 kilómetros prácticamente de forma continua siguiendo los cursos de los 6 ríos existentes en este territorio.

Tabla 1. Extensión de la D.O. Ribeira Sacra

Ríos	Zona	Extensión
Río Sil	Santo Estevo-San Clodio	52 Km
	San Clodio-Montefurado	20 Km
	Santo Estevo-Peares	15 Km
Río Miño + Sil	Peares-A Peroxa (límite R.S.)	15 Km
Río Miño	Peares-Belesar	25 Km
	Belesar-Portomarín (límite R.S.)	30 Km
Río Bibei	Montefurado-Manzaneda (límite R. S.)	25 Km
Río Cabe	Río Cabe-Sios	15 Km
Río Bubal	Río Bubal	7 Km
Río Mao	Río Mao	4 Km
Total		208 Km

El nombre de *Rivoira Sacrata* o *Ribeira Sacra*, como hoy en día se conoce, se debe a la colonización monástica que tuvo lugar en los alrededores del río Sil. Allí proliferaron iglesias, eremitorios y monasterios, muchos de ellos fundados por San Martín Dumienne y Fructuoso de Braga en el siglo IV. La primera referencia documental en que se emplea el término de “*Ribeira Sacra*” data de 1.127 y se trata de un documento expedido en Allariz por Doña Teresa de Portugal (Huetz de Lempis, 1967).

La especialización vitícola de los “*ribeiros*” se justifica por su adecuación desde el punto de vista climático para el cultivo de la vid y por la existencia de una importante demanda en las zonas vecinas en donde no se daba el viñedo. Así, los monasterios situados en las laderas y montañas trataban de procurarse viñas en los valles, al igual que hacían otras instituciones para suplir su carencia de vino. Por aquella época el municipio de Celanova poseía viñedos en la Ribeira Sacra, el Rey Fernando III de Castilla eximió de peaje al vino y al pan destinado al monasterio de Samos, el ayuntamiento de Meira compró viñas en Amandi (Sober) (que desde el siglo XV tenía fama de producir vinos blancos de calidad) y los canónigos de Lugo comenzaron a comprar viñas en San Fiz (Chantada).

La consolidación del Camino de Santiago como ruta de peregrinaciones, jugó un papel determinante en la expansión del viñedo en buena parte de Galicia, ya que por esa ruta transitaban cada año miles de peregrinos (Huetz de Lempis, 1967) y los viñedos se extendieron de forma muy notable por toda la Ribeira Sacra, donde se producía tanto vino blanco como rosado, que aunque en el período dorado de los siglos XV y XVI se enviaba a Ribadavia para ser reexpedido desde allí, tenía su mercado tradicional en la zona de Lugo.

La llegada de la filoxera a la Ribeira Sacra afectó particularmente a variedades como la *Mouratón* que por aquella época representaba el 60 % del total, el *Brancellao* y el *Godello*, que se repartían el 40 % restante, que fueron sustituidas sobre todo por *Garnacha* que se injertaba sobre plantas americanas (*V. riparia*, *V. rupestris*, *V. rupestris* du Lot) y que producía vinos de peor calidad. Al mismo tiempo, se deben considerar otros aspectos positivos, como la buena adaptación de los portainjertos a las características edafoclimáticas de la zona (que permitieron aumentar la producción unitaria) y

la introducción de la variedad *Mencía*, hoy uno de los más importantes activos de la Denominación de Origen.

A diferencia de lo sucedido en otras comarcas vitícolas gallegas tras la invasión filoxérica, aquí la reconstitución de los viñedos se realizó con cierta rapidez, que se ha venido atribuyendo a factores como la gran tradición vitícola, al hecho de que el viñedo constituía la única alternativa viable para las zonas de bancales, al elevado precio del vino y al aprecio por este producto en los mercados tradicionales de la provincia de Lugo.

En cualquier caso, el viñedo de la zona entra en un período de crisis que se prolonga durante la mayor parte del siglo XX, hasta que en las décadas finales comienza a recuperarse e inicia una nueva etapa de esplendor. Son muchos los factores que provocan esta crisis; entre ellos, la disponibilidad de vinos baratos que compiten en sus mercados tradicionales gracias a la reducción de los costes del transporte, la construcción de embalses que anegan zonas importantes de viñedo o la emigración hacia las ciudades que se generaliza a partir de la década de los cincuenta y que supuso en consecuencia la reducción de la disponibilidad de mano de obra.

Y no es hasta la década de los ochenta que esta situación comienza a cambiar, primero tímidamente y coincidiendo con las primeras ediciones de las ferias del vino de Chantada y Amandi, que renuevan el interés por los vinos de la zona y que se podrían considerar como los precursores de lo que es hoy la Denominación de Origen Ribeira Sacra. La propia polémica sobre la elección del nombre que debería amparar a la Denominación, contribuyó también a ese renacimiento, ya que frente a los numerosos nombres que se barajaron inicialmente (entre ellos “Sur-Lugo” y “Sil-Miño”), surgió el de Ribeira Sacra, que consiguió el acuerdo unánime de unas zonas que por aquel entonces presentaban intereses y situaciones encontradas. Tomando como base el trabajo realizado por un equipo interdisciplinar de asesores externos financiados por la Consellería de Cultura que, de forma exhaustiva, analizaron las posibilidades del viñedo en la zona, se acordó que en su etapa inicial la nueva D.O. acogería a los viñedos repartidos por catorce municipios (Monforte de Lemos, Sober, O Saviñao, Pantón, Carballo, Chantada, Taboada, Quiroga, Ribas do Sil, Pobra de Brollón, Parada do Sil, A Teixeira, Castro Caldelas y

Nogueira de Ramuín) bajo el amparo de la Etiqueta genérica Viños da Terra. Posteriormente, esa denominación se extendió a los viñedos de A Peroxa, Pobra de Trives y Manzaneda.

La Ribeira Sacra alcanzó definitivamente el “status” de Denominación de Origen (D.O.) por Orden del 30 de mayo de 1995 (D.O.G N° 130, del 7 de julio de 1995), mediante la cual la Consellería de Agricultura, Gandería y Montes de la Xunta de Galicia nombra su Consello Regulador.

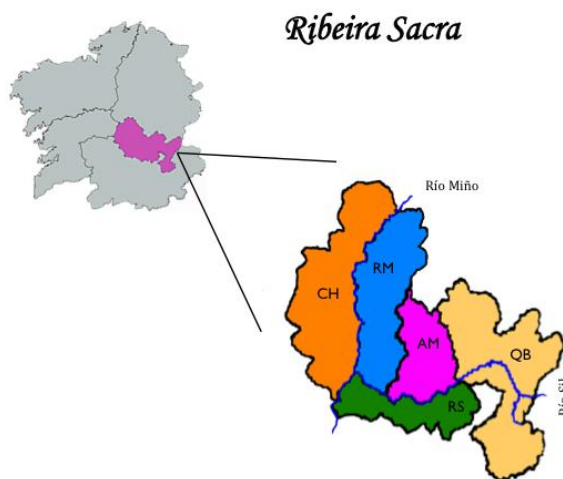


Figura 4. D.O. Ribeira Sacra y sus cinco subzonas. CH: Chantada, RM: Ribeiras do Miño, AM: Amandi, RS: Ribeiras do Sil y QB: Quiroga-Bibeí.

En la actualidad la D.O. se rige por el Reglamento publicado en el DOG del día 2 de Octubre de 2009 que recoge la orden del Ministerio de Medio Ambiente, Medio Rural y Marino de 29 de septiembre de 2009 (BOE 24 de febrero de 2010), y comprende cinco subzonas diferenciadas (Figura 4 y Tabla 2), cuatro de ellas (Amandi, Chantada, Quiroga-Bibeí y Ribeiras do Miño) en la provincia de Lugo y que representan respectivamente en torno al 20, 25, 18 y 19 % de la superficie de viñedos acogidos a la D.O., y la quinta, Ribeiras do Sil, en la provincia de Ourense, que supone un 18 % de la superficie total.

Tabla 2. Subzonas de la D.O. Ribeira Sacra (BOE 24 de febrero de 2010).

Subzona	Municipio	Parroquia
Amandi	Sober	Doado, Amandi, Lobios, Pinol, Santiorxo, Barantes, Bolmente, San Martiño de Anllo y, de la parroquia de Anllo, los lugares situados en la cuenca del Sil.
	Monforte	Marcelle
Chantada	Portomarín	Portomarín, Sabadelle, Fiz de Rozas, León y Vilarbasin.
	Taboada	Sobrecedo, Castelo, San Xián de Ínsua, Ínsua, Mourulle y Xián.
	Chantada	Pedrafita, Pesqueiras, San Fiz de Asma, Belesar, Lincora, Camporramiro, Santiago de Arriba, A Sariña, Nogueira de Miño y Sabadelle.
	Carballedo	Erbedeiro, Chouzán, A Cova, Oleiros y Temes.
	A Peroxa	San Xes da Peroxa, Graíces, Carracedo, Celguantes, Beacán, Os Peares y O Souto (Vilarrubín).
Quiroga-Bibeí	Monforte de Lemos	Rozavales
	Pobra do Brollón	Vilachá y Barxa de Lor
	Quiroga	Quintá de Lor, Nocedo, Quiroga, A Ermida, O Hospital, Fisteus, Sequeiros, Bendollo, Bendilló, Montefurado, Vilanuide, Paradaseca, Vilaster, A Enciñeira y Augas Mestas.
	Ribas de Sil	Nogueira, Peites, Piñeira, Rairos, Sibas de Sil, Soutordei y Torbeo.
	A Pobra de Trives	Barrio, Mendoza, Piñeiro, Sobrado y Navea
	Manzaneda	Cesuris, Reigada, San Miguel de Bidueira, Soutiprede, Manzaneda y San Martiño de Manzaneda.
	San Xoán de Río	Cerdeira.
Ribeiras do Miño	Paradela	Loio, As Cortes, San Martiño de Castro, San Facundo de Ribas de Miño, Castro, Santalla de Paradela, Aldosende, A Laxe y San Vicente de Paradela.
	O Saviñao	Reiriz, Segán, San Victorio de Ribas de Miño, Rebordaos, Santo Estevo de Ribas de Miño, Diomondi, Mourellos, Rosende y A Cova.
	Pantón	Ribeiras do Miño, Vilar de Ortelle, Atán, Pombeiro, Acedre, Espasantes, Frontón, Siós, Cangas, Toldaos, Moreda, Pantón, Deade, Castillón y Ferreira de Pantón.
	Sober	Rosende, Vilaescura, Canaval, Proendos, Neiras y, en la parroquia de Anllo, los lugares situados en la cuenca del Río Cabe.
	Monforte de Lemos	Moreda y Seoane.
Ribeiras do Sil	A Teixeira	Cristosende, Lumeares y Abeleda.
	Parada de Sil	San Lourenzo de Barxacova, Sacardebois, Parada de Sil y Chandrexa.
	Castro Caldelas	Alais, Paradela, San Paio de Abeleda, Santa Tegra de Abeleda, Tronceda y Castro Caldelas.
	Nogueira de Ramuín	Viñoás, A Carballeira y Moura.

La Ribeira Sacra presenta una serie de particularidades que la hacen ciertamente singular en el contexto vitícola gallego y que tienen mucho que ver con sus condiciones orográficas y con la presencia y extensión de terrazas de cultivo defendidas por muros de piedra ("*muras*") que contribuyen a crear un paisaje antrópico ciertamente singular, que constituye un magnífico ejemplo de relación equilibrada y sostenible entre hombre y medio (Domínguez, 2001).

Los cañones del río Miño y Sil forman un paisaje singular, entallando (a veces hasta cientos de metros) las superficies de aplanamiento de las antiguas superficies de erosión (Nonn, 1966) transformadas por la acción del hombre, que trabajó para construir primero y mantener después esas terrazas, en laderas que en algunos casos presentan pendientes de hasta 45°. Estas terrazas, normalmente dedicadas a la viticultura, reciben diferentes nombres: "*Socalcos*", "*Bocarribeiras*" o "*Pataos*".

Es la presencia de socalcos el elemento que confiere mayor singularidad a los paisajes de la zona, magníficos ejemplos de un Patrimonio Agrícola ancestral; como ya se ha indicado, cada socalco -que por lo general sigue las curvas de nivel- está defendido y sostenido por un muro de piedra y tiene una anchura por lo general tan pequeña (en torno a un metro), que no permite cultivar más que una sola fila de vides (Queijeiro *y col.*, 2003). Y si bien es cierto que ni socalcos ni terrazas de cultivo son exclusivos de esta zona, en pocos lugares son tan abundantes ni llegan a presentar tipologías tan extremas como las que podemos encontrar en la Ribeira Sacra. Así, aunque los caminos que zigzaguean a través de las "*ribeiras*" permiten el acceso a las diferentes terrazas, éste es en algún caso tan difícil, que en otros tiempos los viticultores debían atarse para trasladar las uvas cosechadas hasta algún camino principal, y todavía hoy existen viñedos a los que sólo es posible acceder mediante barcas por el río.

La superficie del viñado acogido a la D.O. aumentó de forma exponencial desde la creación de la Denominación de Origen, pasando de 900 ha en 1995 hasta las 1.265 actuales (Figura 5a), un aumento que llevó aparejado el de la producción, que supera ya los 7 millones de uva recogidos, y la proliferación de nuevas bodegas, cuyo número creció de forma significativa llegando a alcanzar un total de 102 en el año 2007, una cifra que se ha visto reducida

posteriormente hasta las 96 existentes en la actualidad (Figuras 5b y 5c), con un claro predominio de las pequeñas bodegas familiares.

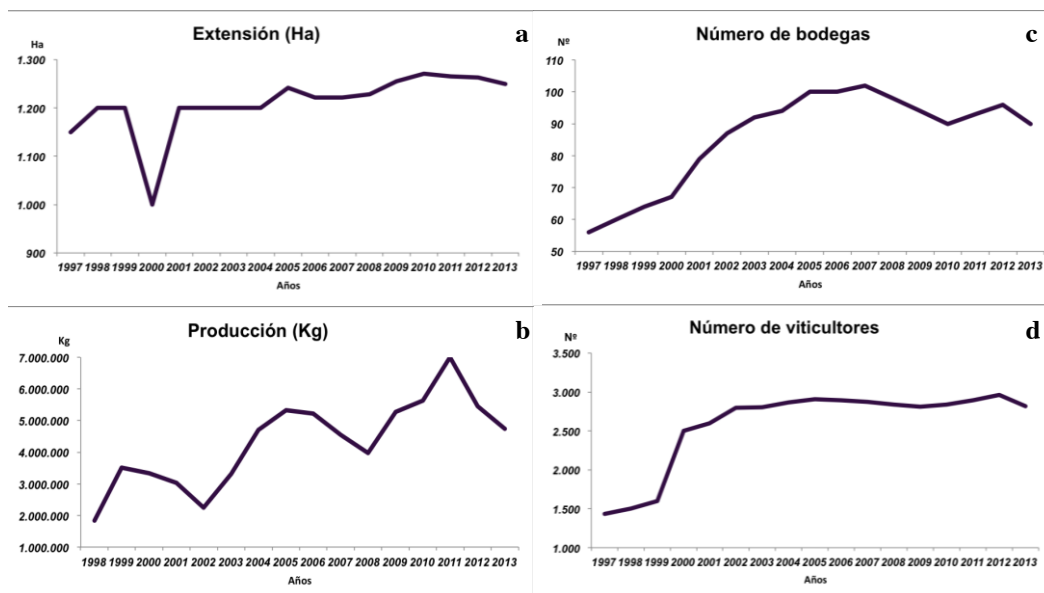


Figura 5. Evolución de la superficie de viñedo (a), la producción de uva (b), el número de bodegas (c) y el número de viticultores (d) en la D.O. Ribeira Sacra (www.ribeirasacra.org).

De igual forma, el número de viticultores acogidos a la D.O. ha experimentado un aumento progresivo desde 1995 hasta el año 2012 en que alcanza el número más elevado con 2.964 viticultores inscritos (Figura 5d), por más que muchos de ellos sean viticultores a tiempo parcial, que cultivan las viñas por afición o bien como un recurso económico complementario. También abundan los profesionales de otras ramas de actividad que se embarcan en la aventura de cultivar sus vides y producir su propio vino, con un espíritu más amateur, en el sentido más noble de gentes que pretenden disfrutar con esa actividad; y asistimos recientemente al desembarco de inversionistas procedentes de otros sectores de la actividad económica, sensibles a las oportunidades de negocio que encierra este sector.

De acuerdo con Santos Solla (1992), tradicionalmente la densidad de plantación se situaba en torno a las 6.000-6.500 cepas/ha, normalmente alineadas, aunque en las zonas más llanas también podían aparecer

dispuestas en marco real. Sin embargo, tras la creación del Consello Regulador de la D.O. se establece –tal y como recoge su Reglamento- que la densidad de plantación debe estar obligatoriamente entre 1.500 y 5.500 cepas/ha, fijándose además los rendimientos máximos en 12.000 Kg/ha para las variedades blancas y en 9.500 Kg/ha para las tintas (BOE, 24 Febrero 2010).

Por lo que hace a los sistemas de conducción, hay que indicar que aquellos más tradicionales (en vaso, a unos 50 cm del suelo o incluso menos en la depresión de Lemos), han ido dejando paso poco a poco a otros más modernos como son los sistemas en espaldera. Además, y aunque persiste el problema de la excesiva parcelación que hace muy complejo el proceso de renovación y plantea importantes dificultades a los nuevos productores que quieren instalarse en la zona, se está produciendo una importante renovación de las plantaciones, una tarea muy necesaria ya que según diversas estimaciones, en el año 1992 el 80 % de las viñas eran anteriores a 1950.

Aunque también se elaboran excelentes vinos blancos en base a la variedad *Godello*, el predominio de los vinos tintos –y el de los elaborados con la variedad *Mencia*- es más que evidente en la D.O. Ribeira Sacra, en la que el Reglamento de su Consello Regulador diferencia expresamente entre las variedades preferentes (para las que se exige un mínimo de porcentaje de utilización en la elaboración de los vinos monovarietales) y las autorizadas, que pueden combinarse con las variedades preferentes siempre que no superen un determinado porcentaje (Tabla 3).

Tabla 3. Variedades preferentes y autorizadas en la Denominación de Origen Ribeira Sacra. BOE 24 de febrero de 2010, Ministerio de Medioambiente, Medio Rural y Marino.

Variedades Tintas		Variedades Blancas
Preferentes	<i>Mencia</i> , Brancellao, Merenzao, Sousón, Caiño Tinto, Tempranillo.	Loureira, Treixadura, Godello, Dona Branca, Albariño, Torrontés.
Autorizadas	Garnacha Tintorera y Mouratón.	Todas las variedades blancas incluidas en el reglamento son preferentes.

Las razones que explican el auge del sector vitivinícola en la zona son de diversa índole, pudiéndose destacar la propia juventud de la D.O., el contexto

general de recuperación del sector vitivinícola, la política de ayudas para la renovación de las plantaciones y para la conservación del paisaje, el creciente prestigio de los vinos de esta denominación, o su evidente rentabilidad.

3. EL MATERIAL VEGETAL: LA *MENCÍA*

Como ya adelantamos, la *Mencía* (Figura 6) es el cultivar tinto por excelencia en la Ribeira Sacra, y aunque siguen existiendo dudas acerca de su origen, el Ministerio de Fomento en 1911 indicaba que fue introducida en Galicia (y en el Norte peninsular) tras el ataque de la filoxera.

En diversas ocasiones se ha mantenido la teoría de que se trata del Cabernet franc, que habría llegado a Catalunya desde tierras francesas y desde allí –luego de un período de aclimatación- se habría extendido por Galicia de la mano de Darío Fernández Crespo y José Núñez sobre el año 1884 (Fernández-Crespo, 1897).



Figura 6: Hojas y racimo de la variedad *Mencía*.

Sin embargo, los trabajos de Sefc *y col.* (1997) y Martín *y col.* (2003) con marcadores moleculares dejan bien claro que se trata de dos variedades diferentes. Una segunda teoría apunta a un origen anterior, y mantiene que la *Mencía* sería una variedad “autóctona” de Galicia, y su introducción –como se sostiene también para muchas otras variedades- estaría ligada al Camino de Santiago (Huetz de Lemp, 1967). En la Figura 6 se muestran el haz y el envés

de una hoja de *Mencia* junto a un racimo característico de esta variedad.

En base a sus similitudes a nivel ampelográfico con la *Garnacha*, Martínez y col. (2006) entienden que se pueda tratar de un cruce entre este cultivar y algún otro, una posibilidad que no se vería avalada por los recientes estudios de Díaz-Losada y col. (2012), que argumentan que la *Mencia* procedería de Francia y sería la variedad fundamental de lo que denominan el linaje *Merenzao*, asentado en la zona este de Galicia y muy distante genéticamente del linaje de la *Garnacha* que habría llegado a Galicia más tarde y desde la meseta y Sur de España. Se trata de una variedad de brotación media y la madurez fisiológica de la baya también media. Tiene una tolerancia media al mildiu y al oídio y nula a la podredumbre gris (*Botrytis cinerea*).

En la Figura 7 se muestra, de forma comparada, la producción de uva recogida en la vendimia de 2013 para las distintas variedades cultivadas en la Denominación de Origen Ribeira Sacra. Tal como se puede ver en la citada figura, la variedad *Mencia* es absolutamente mayoritaria en esta D.O.; además, y en lo que a este particular se refiere, su evolución desde el año 2000 hasta la actualidad ha sido claramente al alza alcanzando un máximo de 5.983.556 Kg en la campaña de 2011 para volver en las dos últimas campañas a valores más conservadores que rondan los 4 millones de Kg de uva (Figura 8).

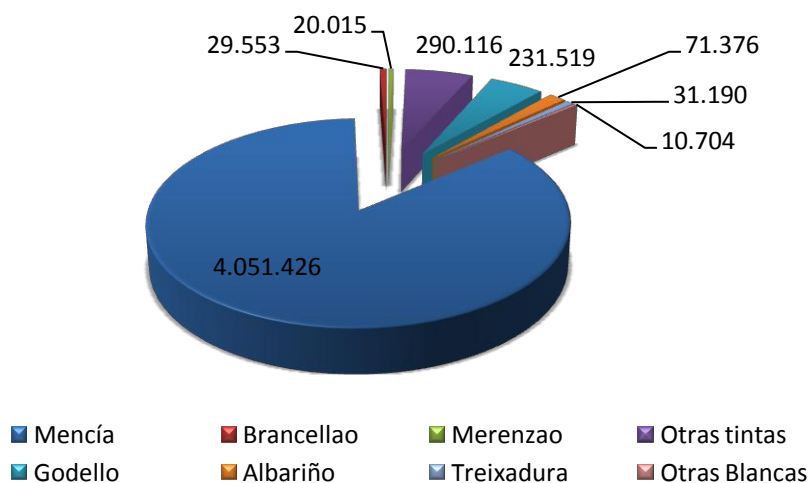


Figura 7. Producción de uva (en Kg) de las variedades recogidas en la campaña de 2013 en la Denominación de Origen Ribeira Sacra.

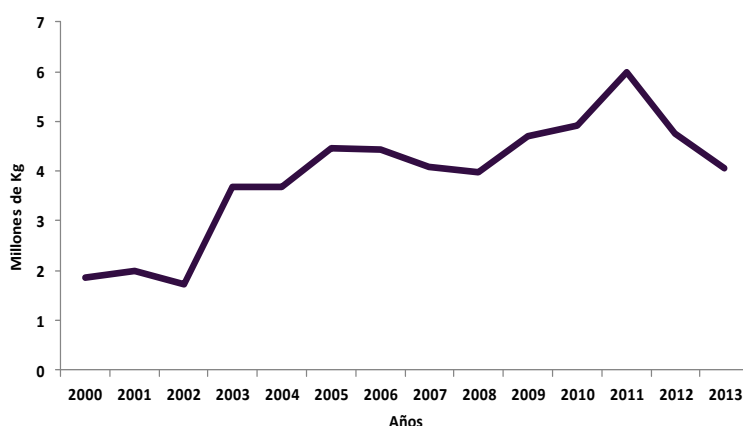


Figura 8. Evolución de la producción de uva *Mencia* en la D.O. Ribeira Sacra desde el año 2000 hasta la actualidad (<http://ribeirasacra.org>).

Considerada desde siempre como una de las variedades tintas con mayor interés en la Viticultura gallega por su enorme potencial para la elaboración de vinos de calidad, bien monovarietales bien plurivarietales –en los que comparte protagonismo en perfecta conjunción con otros cultivares gallegos como el *Brancellao*, el *Sousón* o el *Merenzao*- la *Mencia* se ha venido popularizando de forma progresiva hasta el punto de que hoy es considerada por una amplia mayoría de la población gallega como la variedad tinta por excelencia en nuestra viticultura.

Y, en consonancia con la importancia de su cultivo en nuestra comunidad –y en la vecina comarca de O Bierzo- la *Mencia* es también una de las variedades tintas gallegas que mayores esfuerzos investigadores ha consumido en los últimos tiempos. Son muchos, en efecto, los trabajos científicos que tienen como protagonista a este cultivar; muchos y abordados desde ópticas diferentes y con, también, distintos objetivos. Sin pretender hacer un repaso exhaustivo de esta producción científica sobre el particular, presentamos en la Figura 9 (revisión en la Web of Science, Thomson Reuters) la evolución del número de trabajos científicos publicados en los diez últimos años que, de alguna manera, abordan la problemática del cultivar *Mencia*. Como se puede ver –y con independencia del importante aumento que ha

tenido lugar entre los años 2008 y 2010- la tendencia al alza es evidente, como es evidente también la diversidad temática abarcada.

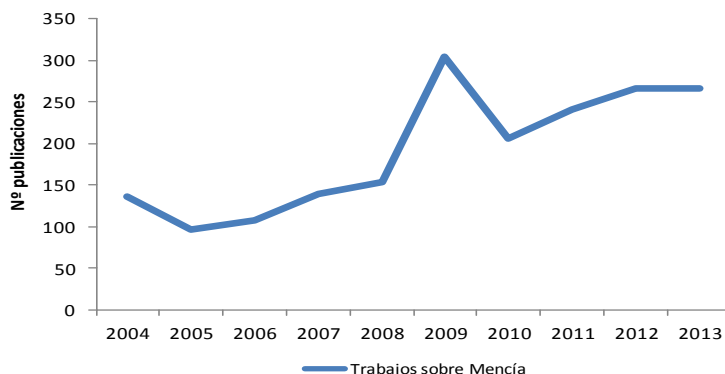


Figura 9. Evolución del número de publicaciones sobre la *Mencía* en los últimos 10 años.

Baste decir que la *Mencía* ha sido objeto de numerosos estudios enfocados a su caracterización ampelográfica (Martínez *y col.*, 2006), bioquímica (Hermosín-Gutiérrez *y col.*, 2002; Pazo *y col.*, 2003, 2004; Pomar *y col.*, 2005; Letaief *y col.*, 2007; Sánchez *y col.*, 2007; Añón *y col.*, 2014), molecular (López *y col.*, 2009; Díaz-Losada *y col.*, 2010) o aromática (Calleja y Falqué, 2005; Vilanova *y col.*, 2009; Canosa *y col.*, 2011); a su selección clonal (Loureiro *y col.*, 2011); al análisis de metabolitos bioactivos (Feijóo *y col.*, 2008; Moreno *y col.*, 2008; Alén-Ruiz *y col.*, 2009) o al del proceso de vinificación o envejecimiento (Masa y Pomar, 2006; González-Fernández *y col.*, 2012) y al análisis sensorial (Vilanova y Soto, 2005; Vilanova *y col.*, 2012; Blanco *y col.*, 2014).

4. COMPOSICIÓN BIOQUÍMICA DE LA *MENCÍA*

El mosto de uva constituye una mezcla muy compleja de sustancias susceptibles de ser transformadas en el proceso de vinificación por la acción de levaduras y bacterias y en la que el agua –que se acumula de forma continuada a lo largo del proceso de maduración- es parte fundamental (Del Villar, 2002). Entre los numerosos componentes del mosto, los azúcares, las sustancias nitrogenadas, los ácidos minerales y orgánicos, los derivados

fenólicos y las sustancias volátiles, adquieren una especial relevancia; por ser estas objeto de nuestro estudio, y por su particular incidencia en las características organolépticas de uvas y vinos, nos vamos a detener en la descripción pormenorizada de tres importantes familias de componentes mayoritarios en uvas y mostos: los compuestos de naturaleza fenólica, los compuestos aromáticos o volátiles y los aminoácidos.

COMPUESTOS FENÓLICOS

Los compuestos fenólicos, conocidos también como polifenoles, son componentes del metabolismo secundario que presentan una amplísima distribución en el reino vegetal. Esta gran familia de compuestos está presente en todos los tejidos vegetales y constituye el grupo de metabolitos secundarios más abundante en los frutos, en los que se han descrito miles de derivados fenólicos que en muchos casos alcanzan concentraciones elevadas.

Desde el punto de vista químico, los compuestos fenólicos se caracterizan por la presencia de al menos un anillo aromático que posee uno o varios grupos hidroxilos. En este sentido, el compuesto fenólico más simple sería el denominado fenol (Figura 10), que presenta tan solo un grupo -OH en su único anillo aromático. Y a partir de esta estructura se pueden considerar toda una serie de compuestos de mayor complejidad.

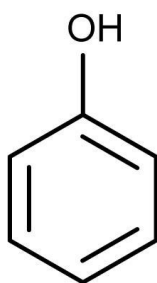


Figura 10. Estructura del fenol.

En función del número de átomos de carbono constitutivos y por la estructura de su esqueleto básico, los compuestos de naturaleza fenólica se pueden clasificar inicialmente en dos grandes grupos, los flavonoides y los no

flavonoides; así, mientras los primeros presentan una estructura de tipo C₆-C₃-C₆, para los no flavonoides debemos hablar de diferentes estructuras en función del tipo de compuesto de que se trate: C₆ para los fenoles simples, C₆-C₁, C₆-C₂, C₆-C₃ para los ácidos benzoicos, fenilacéticos e hidroxicinámicos respectivamente, y C₆-C₂-C₆ para los derivados estilbénicos. Y debemos incluir también a los distintos derivados resultantes de la presencia de sustituciones en su estructura base (ésteres, éteres, glicósidos,...).

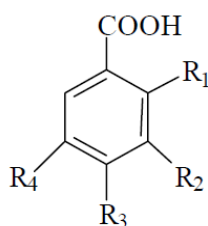
De acuerdo con Rhodes (1985) la presencia del grupo hidroxilo fenólico tiene un marcado efecto en las propiedades químicas y físicas de esta familia de compuestos, entre otras su carácter hidrofílico y su capacidad de absorción de la luz UV y visible, marcadamente influenciada por el patrón de sustitución de grupos -OH en el núcleo aromático. La presencia de grupos hidroxilo incrementa la reactividad química de la molécula, ya que pueden formar puentes hidrógeno y unirse a otras moléculas (proteínas, alcaloides,...).

Si las comparamos con otros frutos comestibles, las uvas presentan un elevado contenido en polifenoles, tanto flavonoides (mayoritarios en hollejos, semillas y raspones) como no flavonoides, particularmente en la pulpa (Adams, 2006). En este sentido, la tecnología adoptada en la obtención de mostos y vinos condiciona la extracción de polifenoles y, por tanto, su concentración en el producto final.

COMPUESTOS NO FLAVONOIDES

Como ya indicamos, dentro de este grupo se consideran básicamente los derivados fenólicos (hidroxibenzoicos e hidroxicinámicos) y los estilbenos.

Los **ácidos hidroxibenzoicos**, derivados del benzoico, presentan diversas estructuras en función de las hidroxilaciones y/o metilaciones de su anillo aromático, pudiéndose considerar que el *p*-hidroxibenzoico, el vanílico, el siríngico y el protocatéquico (Figura 11) tienen una distribución universal, siendo el ácido gálico también bastante común.



	R1	R2	R3	R4
Ácido <i>p</i>-hidroxibenzoico	H	H	OH	H
Ácido salicílico	OH	H	H	H
Ácido vanílico	H	OH	OH	OCH ₃
Ácido protocatéquico	H	H	OH	OH
Ácido gálico	H	OH	OH	OH
Ácido siringico	H	OCH ₃	OH	OCH ₃

Figura 11. Estructura de los ácidos hidroxibenzoicos.

Debemos resaltar que durante mucho tiempo se consideró que el ácido siringico era exclusivo del fruto de la vid (Ribereau-Gayon, 1964; Macheix *y col.*, 1990), algo que ya no se sostiene en la actualidad (Salta *y col.*, 2010). Por otra parte, indicar que de acuerdo con Porter (1989), en la vid el ácido gálico se encuentra tanto en su forma libre como formando ésteres con otros compuestos fenólicos (galocatequinas, epigalocatequinas,...) y que contribuye a la formación de taninos condensados. Según dos Santos Lima *y col.* (2014), este ácido posee una gran actividad antioxidante, antimutagénica y hepatoprotectora.

Los **ácidos hidroxicinámicos**, derivados del cinámico, juegan un papel relevante en los frutos tanto por su abundancia como por su diversidad; por lo general aparecen en forma de ésteres y sólo raramente como ácidos libres. La presencia de un doble enlace en su cadena lateral posibilita la coexistencia de formas isoméricas *cis* y *trans*, siendo estas últimas las formas más estables y, por tanto, las más abundantes.

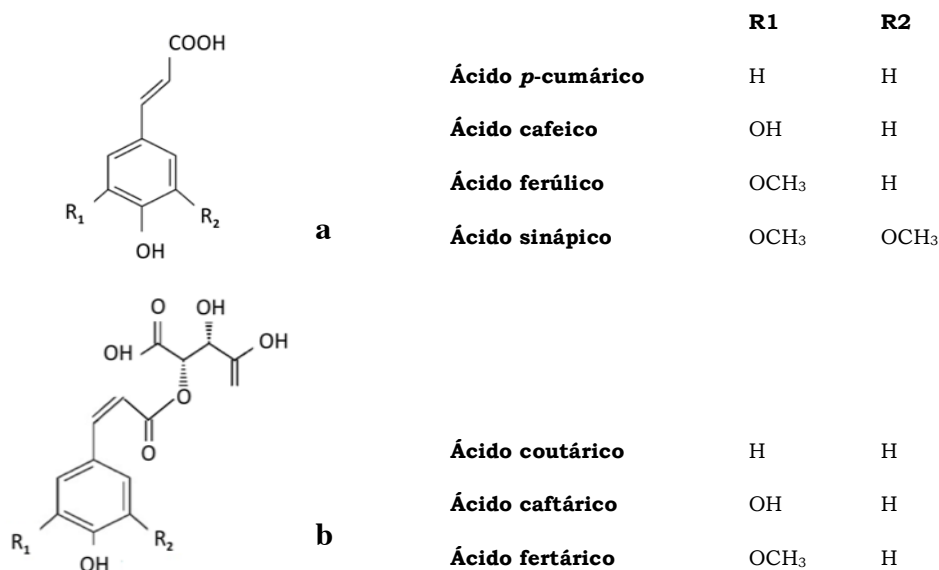


Figura 12. Estructura de los ácidos hidroxicinámicos (a) y sus ésteres (b).

Los más importantes (Figura 12) son los ácidos cafeico, ferúlico y *p*-cumárico que, de acuerdo con Cheynier *y col.* (2000), en las uvas se encuentran en las vacuolas de las células del hollejo y, en la pulpa, fundamentalmente en forma de ésteres del ácido tartárico.

De acuerdo con Romeyer (1983), su concentración disminuye durante el desarrollo de la baya y se estabiliza en la madurez. La actividad antioxidante de estos ácidos cinámicos y su posible papel como anticancerígenos le otorga un gran interés en el campo de la medicina (Baderschneider y Winterhalter, 2001; dos Santos Lima *y col.*, 2014).

Por su estructura química, los **estilbenos** son 1,2-difeniletenos, derivados del ácido cinámico que poseen dos anillos aromáticos enlazados por una cadena eteno y que se forman en la ruta metabólica del ácido shikimico

(Figura 13). Su importancia viene dada por su papel como fitoalexinas en la protección de las plantas frente a situaciones de estrés biótico y/o abiótico (Adrian *y col.*, 1997), y por su actividad antioxidante y capacidad de eliminación de radicales libres, una característica que, de acuerdo con Langkake (1976), Yang *y col.* (2009) y Piano *y col.* (2013), le confiere efectos beneficiosos para la salud.

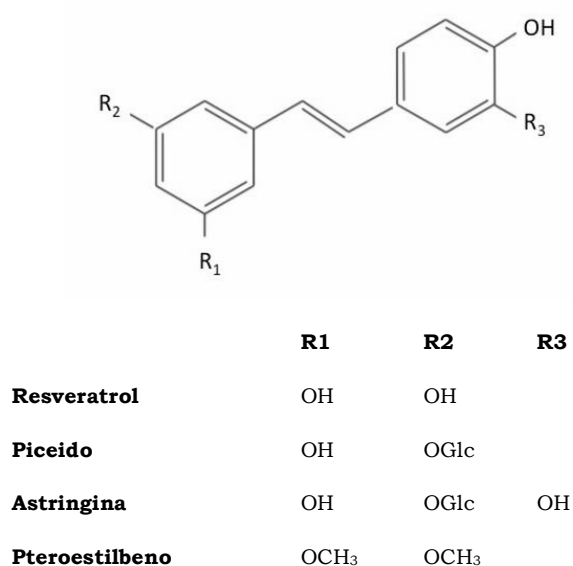


Figura 13. Estructura de los Estilbenos.

En la figura, se muestran los principales estilbenos presentes en la vid, entre ellos el resveratrol (3,5,4-trihidroxiestilbeno), con seguridad el estilbeno más ampliamente conocido. Debemos citar aquí el trabajo *The Biochemistry of the Stilbenoids* publicado por J. Gorham en el año 1995, por tratarse de una de las escasas obras de revisión sobre este importante grupo de compuestos fenólicos. En la naturaleza existen las formas *cis* y *trans* (la más abundante en los frutos) pero, en general se admite que las formas *cis* deben su formación a

la acción de la luz UV sobre los isómeros *trans*.

Por regla general, los estilbenos se encuentran en los hollejos aunque también en las pepitas y los pedúnculos y, en la mayor parte de los casos, aparecen como formas glucosiladas. En uvas maduras la concentración de *trans*-resveratrol en peso fresco es del orden de 20 µg/g, aunque se debe advertir que esta concentración varía con la variedad, siendo el *Pinot noir*, según Goldberg *y col.* (1995), la variedad más rica en resveratrol. En las semillas (Ector *y col.*, 1996) también se han encontrado importantes concentraciones de resveratrol, del orden de 43 µg/g.

COMPUESTOS FLAVONOIDES

Los compuestos flavonoides de las uvas están representados fundamentalmente por tres grandes grupos: los antocianos, los flavonoles y los flavan-3-oles (flavanos o flavanoles), pudiéndose encontrar en este último grupo tanto formas monoméricas como condensadas, los denominados taninos. Como ya indicamos, son compuestos caracterizados por un esqueleto base C₁₅ (C₆-C₃-C₆) y se diferencian por el grado de oxidación de su grupo pirano central, que en el caso de las chalconas está abierto. Se ha venido asumiendo que en el género *Vitis* el resto de flavonoides (flavonas, flavanonas, dihidroflavonoles, chalconas y dihidrochalconas) son poco abundantes, una afirmación que no es correcta al menos para el caso de los dihidroflavonoles y en las variedades blancas (Masa *y col.*, 2007). Debemos hacer constar, además, que recientemente (Zamuz, 2013) se ha identificado el dihidronaringenín-2'-O-glucósido (phloridzina) en el cultivar *Albariño*, hasta lo que sabemos, la primera cita de una dihidrochalcona en el género *Vitis*.

Los **antocianos** son los pigmentos que aportan color a la mayoría de los frutos, aunque en algún caso (tomate, pimiento rojo,...) esta propiedad es responsabilidad de los carotenoides. Estos flavonoides se localizan en el hollejo y en las 3 ó 4 primeras capas celulares del hipodermo de las uvas tintas y en la pulpa de las uvas de variedades tintoreras como la *Garnacha* (Cheynier *y col.*, 2000) y su acumulación viene regulada por el gen que codifica a la UDP glucosa-flavonoide 3-O-glucosil transferasa (UFGT) implicada en la etapa final de la biosíntesis de los antocianos (Boss *y col.*, 1996 a,b). Hoy en día se sabe

que también existen a nivel subcelular en las vacuolas y se denominan antocianoplastos (Pecket y Small, 1980).

Desde el punto de vista químico, los antocianos son derivados del catión 2-fenilbenzopirilo denominado también flavilio y su característica más significativa es la de ser susceptibles de experimentar transformaciones estructurales en función de los cambios de pH, que tienen su respuesta en modificaciones del color. En efecto, el color rojo que presentan los antocianos en medio ácido va decreciendo a medida que aumenta el pH llegando a las tonalidades violetas o azules cuando el medio es neutro o alcalino. Esta característica se debe a la existencia de un equilibrio –tanto en estado ácido como neutro– entre cuatro estructuras químicas (el catión flavilio AH^+ , la base quinoidal, la pseudobase carbinol y una chalcona), un proceso que ha sido descrito por numerosos autores y en el que no vamos a profundizar por no ser objeto de nuestro estudio (Mazza y Miniati, 1993; Brouillard y Dangles, 1994). En cualquier caso, y por lo que respecta a estas modificaciones del color, no se debe pasar por alto la existencia de interacciones entre antocianos y de estos con otras moléculas presentes en el medio (copigmentación) ni la formación de complejos con iones metálicos (Flanzy, 2003).

En su estado natural, estos pigmentos aparecen siempre como formas glicosiladas que reciben el nombre de antocianinas y que pueden liberar sus aglicones (antocianidinas) al sufrir un proceso de hidrólisis, bien sea por la acción de una enzima o bien por la acción de algún ácido. De acuerdo con Mazza y Miniati (1993), en la naturaleza existe un total de 17 antocianidinas que se diferencian entre sí por sus niveles de hidroxilación y/o metilación; seis de ellas, las denominadas pelargonidina, cianidina, delfinidina, petunidina, peonidina y malvidina, aparecen con mayor frecuencia en la naturaleza y son, además, las únicas con presencia en los frutos. También deberíamos citar a la 6-hydroxycianidina, menos frecuente pero con presencia en algunas flores rojas como la *Alstroemeria*, en la que aparece como glucósido y rutinósido.

En la Figura 14 se muestran estas seis antocianidinas frecuentes en frutos con sus correspondientes patrones de sustitución.

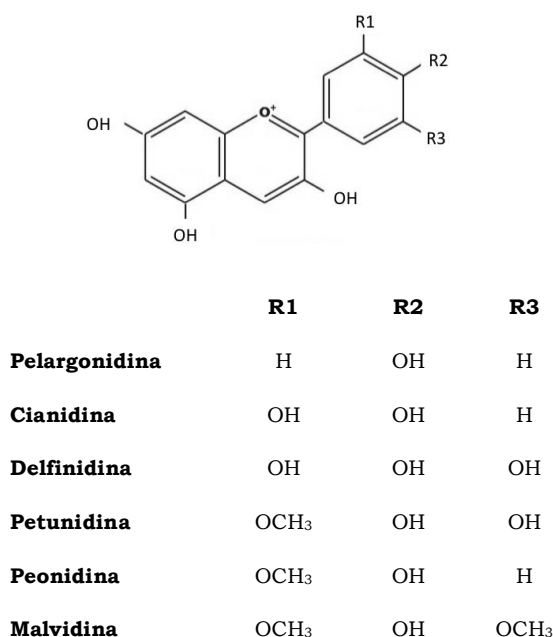


Figura 14. Estructura química de las antocianidinas.

Por lo que respecta a las antocianinas, decir que en los frutos (pero también en otras partes de los vegetales) la formación de monoglicósidos se produce siempre en posición 3 y que son cinco los posibles azúcares implicados en este proceso: glucosa, galactosa, arabinosa, rhamnosa y xilosa. Para los tres primeros azúcares, existen formas monoglicósiladas con las seis antocianidinas reseñadas, mientras que sólo se conocen xilósidos de la cianidina (en la manzana y en la mora) y rhamnósidos de la pelargonidina en el litchi. Si nos referimos ahora a los diglicósidos, indicar en primer lugar que las dos moléculas de azúcar pueden estar unidas en dos grupos hidroxilo diferentes (normalmente en posiciones 3 y 5 y más raramente en 3 y 7) o en un único grupo hidroxilo, que siempre será el de la posición 3. Indicar también que los únicos 3,5 y 3,7 diglicósidos que existen en los frutos son diglucósidos, mientras que en los 3-diglicósidos pueden darse distintas combinaciones de

azúcares, siendo las más comunes la rutinosa (6-*O*- α -L-rhamnosil-D-glucosa), la sambubiosa (2-*O*- β -D-xilosil-D-glucosa), la soforosa (2-*O*- β -D-glucosil-D-glucosa) y la gentiobiosa (6-*O*- β -D-glucosil-D-glucosa). Existen también triglicósidos, pero son poco abundantes y apenas aparecen en los frutos. Todo indica que la glicosilación aporta estabilidad y solubilidad a los aglicones y que estas propiedades dependen más de la posición de los azúcares en la molécula que de la propia naturaleza del azúcar (Macheix *y col.*, 1990; Timberlake y Bridle, 1980).

En numerosas ocasiones se producen esterificaciones en los azúcares de las antocianinas, en las que participan normalmente los ácidos *p*-cumárico, cafeico, ferúlico y sinápico (aunque también pueden hacerlo el acético, el *p*-hidroxibenzoico o el malónico). De forma general, cuando el azúcar es una glucosa, la esterificación se produce en el grupo hidroxilo de la posición 6, mientras que cuando se trata de rhamnosa se produce en el de la posición 4. La acilación parece estar relacionada con la estabilización de los antocianos en el medio ácido celular.

Si bien es cierto que en la inmensa mayor parte de los frutos predomina la cianidina como aglicón y en muchos de ellos están ausentes la petunidina y la malvidina, en las uvas esta última es mayoritaria mientras que la cianidina presenta, en general, una concentración baja. Así mismo, y aunque hasta hace poco tiempo se aseguraba que en *Vitis vinífera* no existían derivados antociánicos de la pelargonidina, Castillo-Muñoz *y col.* (2009a) han encontrado pelargonidín-3-*O*-glucósido y sus derivados *p*-cumarilados y acetilados en la *Garnacha tintorera*. Así pues, se puede afirmar que en *Vitis vinífera* coexisten derivados antociánicos de las seis antocianidinas más frecuentes en la naturaleza, tanto monoglucosilados (siempre en posición 3) como acilados con ácido acético y *p*-cumarico; además, para tres de ellas (malvidina, peonidina y petunidina) existen también formas aciladas con el ácido cafeico (Mazza y Miniati, 1993; Baldi *y col.*, 1995). Indicar también que aunque se ha venido defendiendo que en *Vitis vinífera* no existen diglicosidos (que sí existen en otras especies del género *Vitis*), Baldi *y col.* (1995) han confirmado la existencia de 3,5-*O*-diglucósidos en el cultivar *Sangiovese*, una de las variedades con las que se elaboran los vinos de Chianti.

La concentración total de antocianos depende no solo de la variedad, pudiéndose encontrar enormes oscilaciones en función del cultivar de que se trate, sino también en función de la temperatura, de las condiciones de insolación y de las características del suelo (Larice *y col.*, 1989; Rigaud *y col.*, 1996). En cualquier caso, la composición antociánica de las variedades y el contenido relativo de cada compuesto de esta naturaleza, permiten diferenciar entre cultivares de vid (Pomar *y col.*, 2005; Ferrandino *y col.*, 2012).

Los **flavonoles** son estructuras flavonoideas ampliamente distribuidas en el reino vegetal y que forman parte integral de nuestra dieta diaria. Su estructura se caracteriza por la existencia de una cadena insaturada 3-C con un doble enlace entre el C₂ y el C₃ y que poseen un característico grupo hidroxilo en posición 3 (Figura 15).

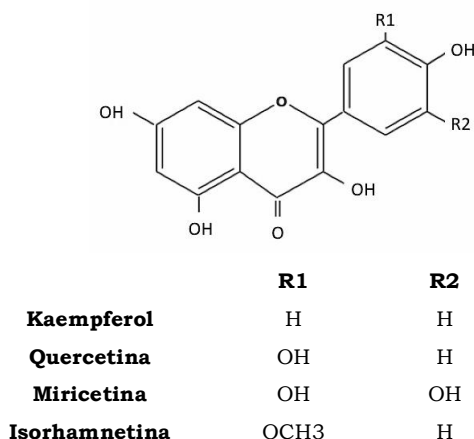


Figura 15. Estructura de los Flavonoles.

Por su abundancia en los frutos, en los que aparecen principalmente como formas glicosiladas, debemos considerar los derivados de cuatro aglicones: quercetina, kaempferol, miricetina e ishoramnetina, el 3-metileter de la quercetina (Macheix *y col.*, 1990). Según estos autores, la quercetina está presente en todos los frutos y el kaempferol en un 80 % de ellos, siendo menos frecuente la presencia de miricetina y de la isorhamnetina. Los azúcares

implicados en la glicosilación de los flavonoles son la glucosa, la galactosa, la rhamnosa, la arabinosa, la xilosa y el ácido glucurónico, e indican estos autores que en los frutos no se encuentran derivados glicosilados con xilosa o arabinosa. Debemos significar aquí que recientemente (Zamuz, 2013) se han identificado los xilósidos de la quercetina y el kaempferol en uvas de la variedad blanca *Albariño*. La glicosilación de los flavonoles tiene lugar preferentemente en el grupo hidroxilo de la posición 3 y, en función del azúcar, las formas monoglicosiladas más abundantes son –por este orden– los glucósidos, galactósidos, rhamnósidos y glucurónidos. Las formas diglicosiladas que presentan los dos azúcares en el mismo carbono, lo hacen siempre en posición 3, mientras que aquellas que se producen en dos átomos de carbono diferentes son más frecuentes en las posiciones 3 y 7 o 3 y 4'. Los flavonoles diglicósidos más comunes son los 3-rutinósidos, siendo los 3-rutinósidos de la quercetina y del kaempferol los más frecuentes. Son pocos (y pocas las especies en las que aparecen) los flavonoles triglicosilados descritos en frutos, en los que según Macheix *y col.* (1990) es raro encontrar derivados acilados de los flavonoles.

En las uvas, los flavonoles se encuentran en las pieles, debiéndose indicar que en las variedades tintas (en las que el aglicón más característico es la miricetina) están presentes, de forma simultánea, derivados de los cuatro aglicones reseñados aunque, eso sí, los de la isorhamnetina lo hagan en cantidades traza (Mattivi *y col.*, 2006; Rodríguez-Montealegre *y col.*, 2006; Castillo-Muñoz *y col.*, 2010). En *Vitis vinífera* solo se han encontrado formas glicosiladas en posición 3, mientras que en otras especies de *Vitis* existen también los 3,5-diglicósidos. En uvas tintas, y junto a estos cuatro aglicones, Castillo-Muñoz *y col.* (2009b) identificaron laricitrina y siringetina, derivados monometoxilado y dimetoxilado de la miricetina, respectivamente. En uvas se han encontrado formas monoglicosiladas de la quercetina y el kaempferol con glucosa, galactosa, rhamnosa, ácido glucurónico y (como ya hemos adelantado) xilosa (Zamuz, 2013) y los glucósidos, galactósidos y galacturónidos de la isorhamnetina, miricetina, laricitrina y siringetina (Castillo-Muñoz *y col.*, 2009b; 2010). Por lo que respecta a las formas diglicosiladas, se han identificado en la vid los 3-rutinósidos de la quercetina y el kaempferol y el 3-

glucosil-galactósido y el 3-glucosil-xilósido de la quercetina. Aunque en los vinos es fácil encontrar quercetina, kaempferol, miricetina e isorhamnetina como aglicones libres, en las uvas aparecen exclusivamente como formas glicosiladas (Cheynier *y col*, 2000), debiéndose achacar su presencia -si es el caso- a posibles hidrólisis durante el proceso de extracción.

Los **flavan 3-oles monoméricos** (Figura 16), también llamados flavanos, son flavonoides que se caracterizan por poseer una cadena 3-C saturada entre los carbonos C₂ y C₃ que tienen una enorme importancia en los frutos.

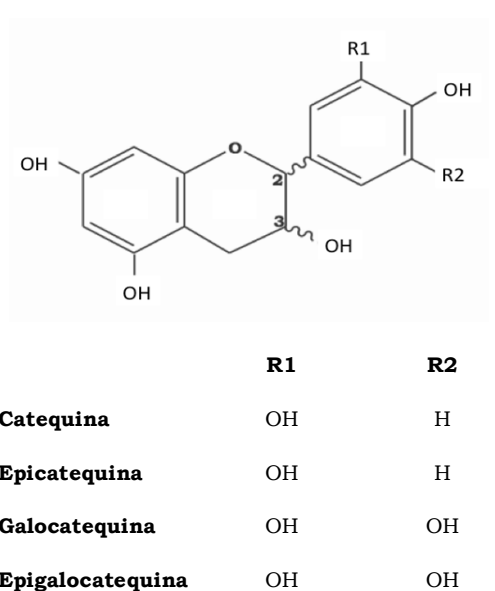


Figura 16. Estructura de los Flavan-3-oles.

Junto a ellos existen en la naturaleza los flavan-3-4-dioles, conocidos también como leucoantocianidinas, frecuentes en la madera y en la corteza de los árboles pero que aparecen de forma muy ocasional en los frutos. Los principales flavan-3-oles monoméricos son la (+)-catequina, la (-)-epicatequina, la (+)-galocatequina y la (-)-epigalocatequina, y -al contrario de lo que sucedía con antocianos y flavonoles- en los frutos se encuentran, en general, como formas libres. El principal papel de estos compuestos viene dado por su

participación en los procesos de empardecimiento de los frutos al actuar como sustratos naturales de las polifenoloxidasas, y su contenido varía considerablemente en función de la especie de que se trate (Macheix *y col.*, 1990).

En las uvas están presentes las cuatro formas monoméricas citadas, siendo por lo general el contenido de (+)-catequina y (-)-epicatequina superior al del resto de flavan-3-oles; además, debemos citar la presencia del éster (-)-epicatequin-3-*O*-galato en varios cultivares de *Vitis vinífera*. De acuerdo con Singleton y Trousdale (1983), y aunque en general la (+)-catequina es más abundante que la (-)-epicatequina, existen variedades blancas en la que se da la situación contraria.

Por lo que respecta a los **flavan-3-oles poliméricos**, decir que son denominados también taninos y que adquieren un especial interés en el caso de uvas y vinos, a los que aportan astringencia y otras sensaciones en boca y estabilidad del color al formar polímeros pigmentados junto a los antocianos (Kennedy, 2008). En función de su estructura se habla de taninos hidrolizables y taninos no hidrolizables o condensados. La presencia de numerosos grupos hidroxilo, los convierte en moléculas con una elevada capacidad de reacción y de formación de grandes polímeros con otras macromoléculas naturales (Ferreira *y col.*, 2006). De acuerdo con estos autores, se trata de poliésteres formados en base a la esterificación con el ácido gálico o el elágico y con sus derivados glucosilados o, en algún caso, con el ácido quínico o con algún otro glicósido. En el caso de los taninos hidrolizables, bajo condiciones hidrolíticas adecuadas se pueden degradar en fragmentos más sencillos (azúcares y ácidos fenólicos principalmente) que son la base de su clasificación; así, en función de los productos de hidrólisis, se puede hablar de galotaninos o elagitaninos, según liberen ácido gálico o elágico. Los taninos condensados, también conocidos como proantocianidinas, pueden presentar distintos grados de polimerización, siendo los dímeros más simples los denominados proantocianidinas B-1, B-2, B-3 y B-4 formados por unidades de (+)-catequina y/o (-)-epicatequina y que, en general, no presentan glicosilación.

Por otra parte, Foo (1981) indica que en los frutos solo se encuentran tres de los cinco grupos en los que se pueden clasificar las formas poliméricas:

las proantocianidinas de clase A, que contienen sobre todo procianidinas (derivadas de la (+)-catequina y de la (-)-epicatequina), con monómeros con una elevada proporción de formas *cis*; las de clase C, menos frecuentes y con similar proporción de unidades de procianidinas y prodelfinidinas, derivadas de la (+)-galocatequina y de la (-)-epigalocatequina y que están tanto en configuración *cis* como *trans*; y las de clase D que contienen principalmente prodelfinidina con configuración *cis*. Esta familia de compuestos fenólicos se encuentra fundamentalmente en las semillas, órganos particularmente ricos en taninos condensados y en los que están presentes las cuatro procianidinas diméricas (B-1 a B-4) siendo los B-1 y B-2 los más abundantes. Los trímeros más probables son los C-1 y C-2 y no se han encontrado formas tetraméricas. Dentro de las formas poliméricas, las procianidinas se encuentran en las semillas y las pieles y las prodelfinidinas se localizan solo en estas últimas (Cheynier *y col.*, 2000; Rigaud *y col.*, 1996). También se han encontrado trazas de monómeros y dímeros en la pulpa (Ricardo da Silva *y col.*, 1992).

Aunque por lo general, la biosíntesis y acumulación de los compuestos fenólicos en la vid va aumentando a medida que avanza su maduración, existen diferencias en este proceso dependiendo del grupo de que se trate, y así, mientras los polifenoles simples (hidroxibenzoicos e hidroxicinámicos) se acumulan en las vacuolas de las células hasta el inicio de la maduración para luego disminuir (Adams, 2006; Ali *y col* 2010), los más complejos (flavonoides) se acumulan progresivamente a lo largo de este período, pudiendo sufrir una disminución ocasional al final del mismo (Downey *y col*, 2003).

En la formación de polifenoles, participan dos rutas metabólicas, la vía de los policétidos, que parte normalmente del acetil-CoA y la del shikímico que genera los fenilpropanoides y las cumarinas. Tal como se puede ver en la Figura 16 (tomada de Fanzone, 2012), ambas vías pueden participar conjuntamente en la formación de fenoles complejos, entre ellos los flavonoides, el grupo más numeroso de compuestos de naturaleza fenólica y que –como ya hemos visto– tiene una importante representación entre los derivados fenólicos presentes en la vid.

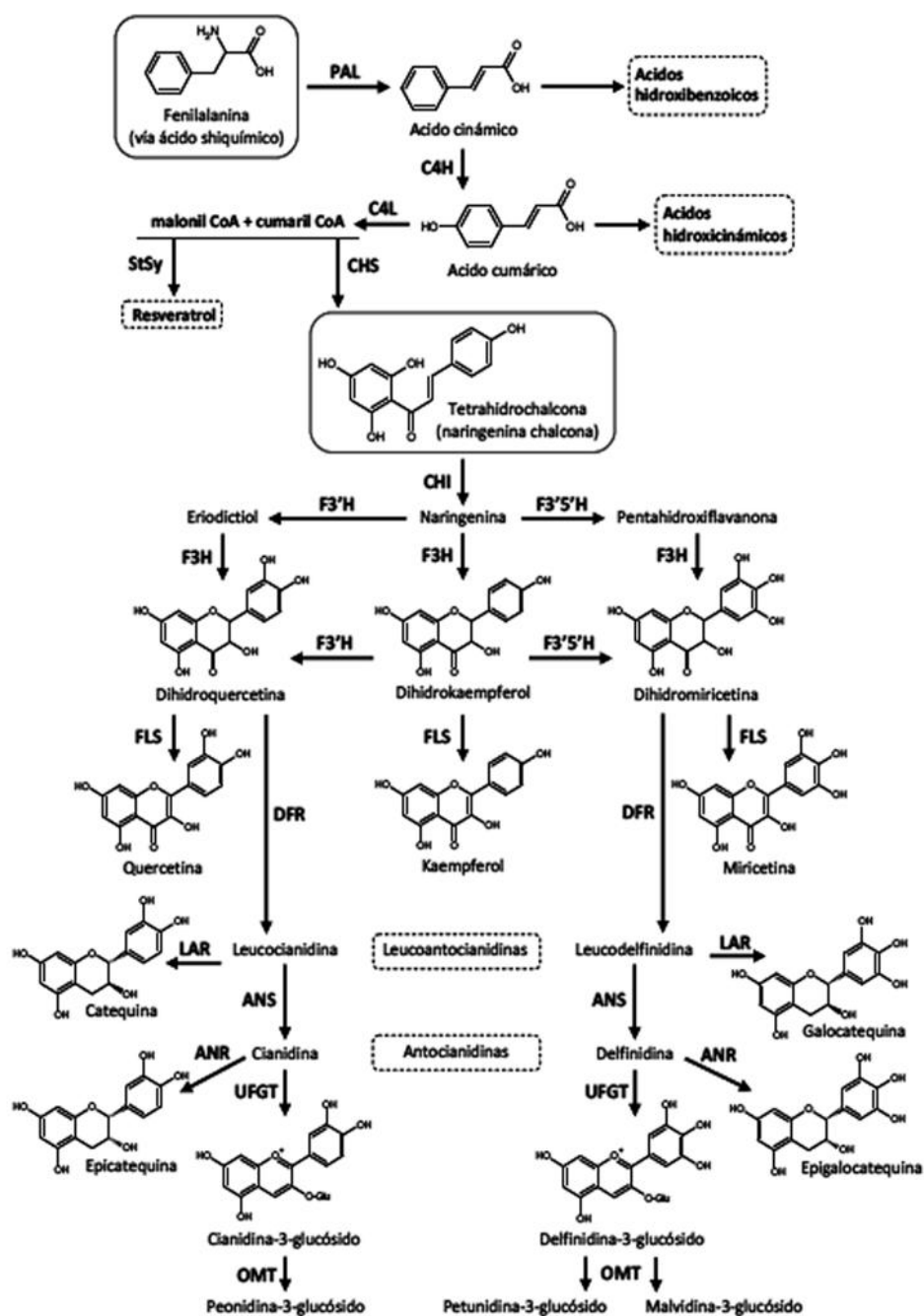


Figura 16. Rutas biosintéticas de los compuestos fenólicos (tomada de M. Fanzone, 2012).

Hay dos lugares principales de acumulación de polifenoles en los vegetales, la pared celular y las vacuolas, en donde se acumulan numerosos compuestos fenólicos, entre otros los derivados glicosilados.

Por último, debemos indicar que los compuestos de naturaleza fenólica adquieren un interés especial porque representan un excelente ejemplo de plasticidad metabólica al contribuir al desarrollo de múltiples funciones en los vegetales. En este sentido, y por lo que a la vid se refiere, podemos indicar que aportan determinadas características organolépticas a la uva y a los productos que de ella se derivan (color, gusto, astringencia,...), contribuyendo así a la calidad de los vinos (Kennedy, 2008); participan en los mecanismos de protección de la vid frente a situaciones de estrés biótico y/o abiótico (Favaron *y col.*, 2009; Pedras y Yaya, 2010), y -en muchos casos- poseen propiedades potencialmente beneficiosas para la salud humana, muy particularmente los derivados estilbénicos y muchos flavonoides, pero también ciertos derivados hidroxicinámicos y flavan-3-oles (Fernández-Pachón *y col.*, 2004; Ali *y col.*, 2010; Katalinić *y col.*, 2010). Además, un elevado número de compuestos fenólicos, y de forma particular los flavonoides, juegan un importante papel como marcadores taxonómicos en la vid en la que, es de sobra conocido, su distribución varía considerablemente entre los diferentes cultivares (Pomar *y col.*, 2005; Masa *y col.*, 2007).

COMPUESTOS AROMÁTICOS

El aroma de un vino es una característica enormemente compleja, no solo por el elevado número de constituyentes que posee, sino también por el origen de cada uno de ellos; y en función de su origen, se habla de aromas varietales (que proceden de la uva y reflejan variedad, clima y suelo), prefermentativos, fermentativos y post-fermentativos. Los compuestos odoríferos procedentes de la uva, su potencial aromático, juegan un papel más decisivo en la calidad y el carácter “regional” del vino que otros componentes del aroma y adquieren, en este sentido, un especial interés para nuestro estudio; nos limitaremos, por tanto, a describir los componentes aromáticos de la uva, constituidos, de acuerdo con Bayonove *y col.* (2003), por tres grandes grupos de compuestos:

- 1.- Componentes del aroma varietal libre, sustancias olorosas ligadas a la variedad y que pertenecen fundamentalmente a dos familias, la de las pirazinas y la de los terpenoles.
- 2.- Precursores de origen varietal, que a su vez se pueden dividir en dos subgrupos, uno que engloba a los precursores no volátiles e inodoros (glicósidos, ácidos fenólicos, ácidos grasos, etc...) y un segundo que considera a los precursores volátiles, olorosos o no, compuestos inestables que se transforman en otros compuestos olorosos (terpenoles, C13 norisoprenoides, dioles terpénicos, etc...).
- 3.- Sustancias que proceden de los precursores de origen varietal citados y que, en algún caso, participan en el aroma varietal; se trata de la fracción aromática prefermentativa.

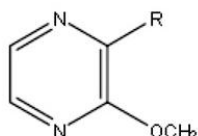
Si bien es cierto que muchos autores consideran a los **C13-norisoprenoides** como componentes de la fracción libre del aroma varietal, no es menos cierto que salvo en escasísimas ocasiones, estos compuestos aparecen como precursores glicosilados y son, además, producto de la degradación de los carotenoides, razón por la que consideramos se deben de tratar dentro del apartado de precursores de origen varietal.

Como ya indicamos, entre las sustancias volátiles relacionadas con la tipicidad aromática de un cultivar, destacan compuestos de dos familias químicas: las pirazinas y los terpenoles.

Las pirazinas son compuestos nitrogenados derivados del catabolismo de algunos aminoácidos como la leucina, la isoleucina y la valina y fueron identificados por primera vez en uvas de *Cabernet Sauvignon* (Vila y col., 2000), razón por la que se les ha venido asociando con los aromas vegetales típicos de esta variedad (pimiento verde) y de la *Sauvignon blanc* (retama). En general se viene admitiendo que salvo en los vinos elaborados con *Cabernet Sauvignon*, *Sauvignon blanc*, *Cabernet Franc* y –en algunas ocasiones– *Merlot*, sus concentraciones en los vinos suelen ser muy bajas (Giralt, 2002).

Las pirazinas mayoritarias (Figura 17) son la 2-metoxi-3-isobutil-pirazina, la 2-metoxi-3-sec-butil-pirazina y la 2-metoxi-3-isopropil-pirazina, relacionándose su presencia con notas a pimiento verde, espárragos o notas terrosas. Allen y col. (1994) analizaron la existencia de los distintos orígenes de

pirazinas en uvas y vinos, llegando a la conclusión de que la ruta responsable de la formación de la 2-etil-3-metoxipirazina es distinta a la de la 2-isobutil-3-metoxipirazina, puesto que el componente etilo no muestra la dependencia que presenta el componente isobutilo con la variedad de uva, grado de maduración y condiciones de desarrollo de la viña.



R

2-metoxi-3-isobutilpirazina	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
2-metoxi-3-isopropilpirazina	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
2-metoxi-3-sec-butilpirazina	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$

Figura 17. Principales pirazinas encontradas en uvas y vinos.

La concentración en que aparecen estos compuestos está directamente relacionada con distintos factores ambientales, y muy particularmente con el grado de maduración de la uva. Así, su concentración es inversamente proporcional al grado de madurez, disminuyendo apreciablemente a partir del envero y siendo prácticamente inapreciable en condiciones óptimas de maduración. En consecuencia, cualquier factor que influya en la maduración de la baya (clima, manejo del viñedo, etc...) influirá a su vez en la presencia de las pirazinas. Se ha comprobado que la concentración de estos compuestos es mayor en las zonas con clima más frío en el caso de las variedades *Sauvignon Blanc* y *Cabernet Sauvignon* cultivadas en Australia (Lacey y col., 1991) y que el suelo ejerce un papel decisivo en los niveles de pirazinas, de forma que las viñas cultivadas en suelos calizos y arcillosos presentan mayor contenido de las mismas que los arenosos (Ribéreau-Gayon y col., 1998).

Por su parte, los **compuestos terpénicos** son una familia muy

ampliamente extendida en el reino vegetal y dentro de la cual se incluyen los monoterpenos (compuestos con 10 átomos de carbono) y sesquiterpenos (con 15 átomos de carbono), formados por dos y tres unidades de isopreno respectivamente y de los alcoholes y aldehídos correspondientes. Son los compuestos odoríferos estudiados en más detalle en *Vitis vinifera*, en la que se han identificado alrededor de unos 70 compuestos terpénicos, y tanto en vinos como en uvas se han encontrado las formas libres y los precursores inodoros, principalmente como formas glicosiladas. Por lo general, los terpenos más olorosos son los alcoholes monoterpénicos, que aportan aromas florales (rosa, tila, nardo,...) pero también miel y cera de abejas. De todos ellos destacan por su presencia en los vinos, linalol, α -terpineol, nerol, geraniol y citronelol por sus aromas florales y frutales (di Stefano, 2002; Ribéreau-Gayon *y col.*, 1998; Hervella, 2004). En la figura 18 se muestran las estructuras de los compuestos terpénicos más frecuentes, los monoterpenoles, y otros terpenos.

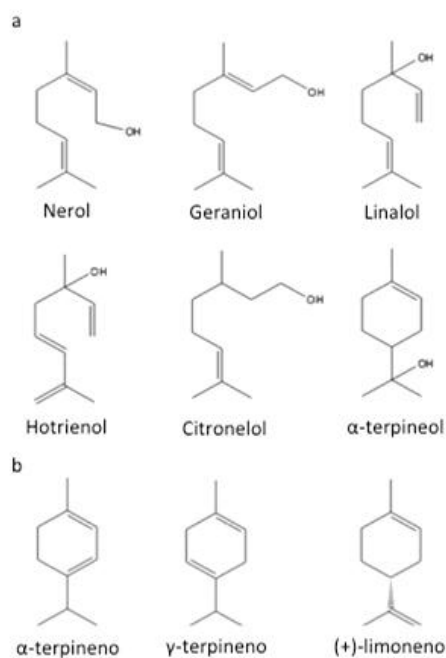


Figura 18. Alcoholes terpénicos (a) y otros compuestos de naturaleza terpénica (b).

En la constitución del aroma varietal los compuestos terpénicos y derivados juegan un papel determinante, ya que, de acuerdo con Strauss *y col.* (1986a) pueden permanecer inalterados o relativamente poco transformados en el vino. La mayoría de estos compuestos presentan umbrales de percepción bajos (de 0,05 a 0,5 mg/L) y además, debido a la existencia de efectos sinérgicos, el umbral olfativo de una mezcla de terpenos es inferior al de su componente más odorífero (Ribéreau-Gayon *y col.*, 1998; Bayonove *y col.*, 2003).

La localización en la baya de los terpenoles libres parece concentrarse en la parte sólida en más del 50 %, así el geraniol y el nerol se encuentran en un 90 % en el hollejo, mientras que el linalol se encuentra en un 50 % en el zumo. Por ello, teniendo en cuenta los pesos relativos de hollejo y pulpa, todas aquellas operaciones que impliquen un aumento del contacto entre las partes sólidas y el jugo, deben ser tenidas en cuenta por su implicación en las características aromáticas finales del vino.

El contenido en terpenoles parece estar influenciado por el estado sanitario de la uva, y muy particularmente por el grado de ataque de la *Botrytis cinerea*. Se ha visto que linalol, nerol, geraniol y, en menor medida, α -terpineol, disminuyen de forma importante en el mosto procedente de uvas con podredumbre, y que esta disminución es tanto más marcada cuanto mayor incidencia tiene el ataque (Boidron, 1978).

Los aromas varietales permiten diferenciar entre los distintos cultivares de *Vitis vinifera* e incluso en un mismo cultivar reconocer cuando proceden de distintas zonas de cultivo (Marais *y col.*, 1992a). En este sentido, debemos citar los trabajos de Marais y Rapp (1991) que consiguieron seleccionar clones de *Riesling* y *Gewüztraminer* y los de Oliveira *y col.* (2004) que demostraron que se puede diferenciar los cultivares recomendados en la Región de los Vinhos Verdes (Portugal) mediante cuantificación de sus componentes monoterpénicos, tanto libres como glicosilados.

Si nos centramos ahora en los **precursores de origen varietal**, debemos hacer hincapié en primer lugar en aquellos que, sin tener características odoríferas pueden dar lugar a sustancias que sí lo son; es el caso de los monoterpenoles, dioles o polioles, ácidos grasos, carotenoides, compuestos

fenólicos y compuestos azufrados. Y debemos indicar que, tal y como refieren di Stefano *y col.* (1995), estos precursores varietales aparecen, de forma mayoritaria, como glicósidos.

A la primera constatación de Cordonnier y Bayonove (1974) de la existencia de una fracción no volátil e inodora en el aroma terpénico en uvas de *Moscatel* que se revela química o enzimáticamente, siguieron muchos otros estudios que han puesto de manifiesto que los principales monoterpenos y poliolesterpénicos están presentes en las uvas en forma de glicósidos. Las agliconas más frecuentes en estas estructuras son los terpenos (linalol, nerol, geraniol), sus correspondientes óxidos, y dioles o trioles terpénicos, y –a diferencia de lo que ocurre en otros vegetales– los monoglucósidos terpénicos en la vid aparecen en minoría frente a los diglicósidos. Así, se han identificado un monoglucósido (β -D-glucopiranosido) y tres diglicósidos (6-O- α -L-arabinosil- β -D-glucopiranosido, 6-O- α -L-rhamnósil- β -D-glucopiranosido y 6-O- β -D-apiósil- β -D-glucopiranosido), siendo los más abundantes los apiosilglucósidos y los arabinosilglucósidos, seguidos de los rutinósidos y los β -glucósidos. En la Figura 19 se muestran las estructuras químicas de alguno de estos glicósidos terpénicos.

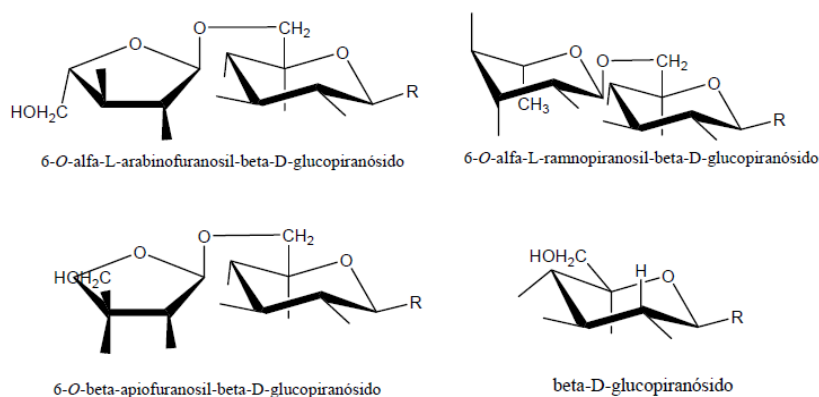


Figura 19. Algunos glicósidos terpénicos (o norisoprenoideos) identificados en uvas. R= terpenol o C13-norisoprenoide.

Todas las variedades de uva contienen los mismos derivados glicosilados, presentando mayores concentraciones aquellas que poseen aroma a *Moscatel*.

En general, y como sucede con los terpenos libres, los monoterpenos

glicosilados aparecen en mayor concentración en los hollejos que en la pulpa o el jugo, y todo indica que se acumulan en las uvas maduras desde el envero. Sin embargo, existen dos posiciones respecto a su evolución concreta, y así, mientras algunos autores indican que se produce una acumulación continua de monoterpenos incluso en uvas sobremaduras (Park *y col.*, 1991), otros, como Bayonove *y col.* (2003), defienden que los monoterpenos libres disminuyen antes de que se alcance el máximo nivel de azúcares, la posición que ha obtenido mayor predicamento hasta la fecha.

Park *y col.* (1991) afirman que, aproximadamente el 90 % de los monoterpenos están ligados glicosídicamente; sin embargo, hemos de considerar que la proporción relativa de compuestos libres o ligados dependerá de la variedad de uva. Así, la variedad *Moscatel de Alejandría*, contiene en el jugo mayor cantidad de terpenoles glicosilados, mientras que en los hollejos presenta una proporción similar entre libres y ligados. Si tenemos en cuenta que los glicósidos son mucho más solubles que las agliconas, es lógico considerarlos como vectores para el transporte y acumulación de monoterpenos en plantas, de ahí que se hayan identificado en primer lugar en hojas de viña (di Stefano *y col.*, 1993).

Hemos de considerar que, aunque la uva contiene β -glicosidasas capaces de liberar ciertos terpenoles odoríferos de sus glicósidos inodoros, bajo las condiciones habituales de vinificación, estas enzimas endógenas tienen un efecto limitado en el desarrollo del aroma del mosto por distintas razones, entre ellas que su pH óptimo de actuación sería pH=5. Además, la fermentación alcohólica tiene un efecto relativamente débil sobre el potencial glicosilado de las uvas, de manera que la concentración glicosídica en el vino es prácticamente similar a la de las uvas.

De acuerdo con Bayonove *y col.* (2003), durante el estrujado de las uvas se forman cantidades relativamente importantes de aldehídos y alcoholes de 6 átomos de carbono que, en algún caso, presentan olor a hojas cortadas, un gusto amargo y un umbral olfativo bajo. Estas sustancias tienen como precursores a los **ácidos grasos insaturados** (linoleico y linolénico sobre todo pero también palmítico, oleico, esteárico y araquídico), que están presentes como ésteres en las bayas de la vid en cantidades del orden de 500 mg/Kg y en

forma de fosfolípidos, lípidos neutros y glicolípidos. Añaden estos autores que el hollejo es la parte de la uva que mayor cantidad de ácidos grasos contiene y que es unas 5 veces más rico en glicolípidos que la pulpa, una peculiaridad muy interesante si tenemos en cuenta que esta familia lipídica se caracteriza por su elevado contenido en linoleico y linolénico frente a los lípidos neutros y fosfolípidos que solamente son ricos en linoleico.

Así pues, la piel de la uva tiene un importante potencial de enriquecimiento en aldehídos y alcoholes de 6 átomos de carbono y, por tanto, un enorme interés desde el punto de vista enológico; pero la concentración de ácidos grasos en la baya varía a medida que ésta madura, produciéndose de forma general un empobrecimiento en ácido linolénico, un mantenimiento de la concentración de linoleico y un aumento del ácido oleico. Durante el estrujado de la uva en presencia de aire se produce una importante pérdida de la fracción glicolipídica y muy particularmente del ácido linolénico, mientras que en ausencia de aire el contenido en estos ácidos grasos insaturados se mantiene estable.

De sobra es conocido que muchas variedades no aromáticas producen vinos de alta calidad y con unas características aromáticas muy intensas aunque no siempre perceptibles en vinos jóvenes; esta tipicidad aromática que se percibe intensamente en vinos envejecidos, es responsabilidad en muy buena medida de precursores no olorosos específicos de la variedad, entre ellos los llamados **carotenoides**, sustancias muy lipófilas, poco solubles en agua, que están localizadas en los plastos de las células de la uva, tanto en la pulpa como en la piel, pero de forma más abundante en esta última (Razungles *y col.*, 1988). Según Spurgeon y Porter (1980), los carotenoides tienen el mismo origen que los terpenoles pero un grado de polimerización más elevado, y aunque su contenido en la uva es menor que en otros frutos, su papel como precursores de compuestos aromáticos es fundamental (Enzell, 1985; Belitz y Grosch, 2009). Los carotenoides más conocidos son la luteolina y el β -caroteno, los dos más abundantes, pudiéndose citar también la neoxantina, la flavoxantina y otros con menor presencia en la vid (Razungles, 1985; Razungles *y col.*, 1988, 1996).

Todo indica que están ausentes en los zumos de uva y en los vinos elaborados sin maceración y que es durante el estrujado de la uva –y con la participación de la luz y de diferentes enzimas oxidasas- en donde se pueden degradar para dar fragmentos más pequeños, más solubles y más olorosos (Enzell, 1985; Schreier, 1984; Razungles, 1985).

Baumes *y col.*, (2002) realiza una serie de ensayos para comprobar la biogeneración de compuestos C13-norisoprenoides a través de la ruta apo-carotenoidea, que implicaría la degradación de carotenoides por oxigenasas específicas (Figura 20). De acuerdo con esta hipótesis, los carotenoides se sintetizan fundamentalmente a partir de la formación del fruto y hasta el envero, degradándose luego, entre el envero y la maduración, para producir C13-norisoprenoides y otros compuestos glicosilados.

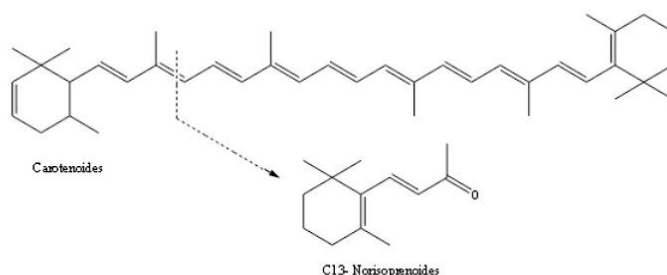


Figura 20. Formación de C13-Norisoprenoides por ruptura de carotenoides.

Una primera etapa de este proceso daría lugar a compuestos de tipo cetónico como la β -ionona, la 3-hidroxi- β -ionona y la 3-hidroxi-5,6-epoxi- β -ionona, sucediéndose luego multitud de compuestos del mismo origen y estructura que en su mayor parte tienen enorme interés por sus propiedades olfativas y por su papel en el aroma de muchos vinos (Winterhalter, 1992; Williams *y col.*, 1992). Muchos de estos compuestos pertenecen al grupo de los C13-norisoprenoides y aportan alguno de los aromas más característicos de muchos vinos (Williams *y col.*, 1993); así, la β -ionona da notas de violeta, la β -damascenona de frutas exóticas y el 3-oxo- β -ionol de tabaco. De acuerdo con Razungles (1985), estas sustancias se encuentran en concentraciones muy pequeñas, con un umbral olfativo muy bajo, pero tienen un número de

unidades de olor (relación entre la concentración de una sustancia y su umbral de percepción) muy elevado, lo que posibilita un impacto importante sobre el aroma. Como ocurre con otros precursores aromáticos, la mayor parte de estos compuestos no están presentes en la uva en estado libre, pero son muy abundantes en sus formas glicosiladas (Marais *y col.*, 1992 a,b). Se ha probado la relación entre el grado de maduración de la uva y su contenido en carotenoides (Strauss *y col.*, 1987) y que las uvas de alta calidad, de zonas con elevado prestigio vitivinícola, son más ricas en derivados procedentes de la degradación de los carotenoides, tanto desde el punto de vista cualitativo como cuantitativo (Abott *y col.*, 1989).

Oliveira *y col.*, (2004) estudian el efecto que algunos parámetros climáticos y algunas prácticas vitícolas (luz solar y exposición a la sombra, altitud, estado de madurez, método de cultivo y altura vegetativa) presentan sobre el perfil carotenóide de distintas variedades tintas de uva y concluye que el contenido en carotenoides disminuye a lo largo de la maduración, siendo mayor en las uvas en sombra que en las expuestas directamente a la luz solar, y también en las uvas cultivadas en terrazas elevadas (donde existe menores temperaturas y mayor humedad) y en aquellas cultivadas en sistemas de conducción elevados.

Los **compuestos fenólicos** pueden contribuir también en el proceso de formación de aromas en vinos e incluso se les considera en numerosas ocasiones responsables de su originalidad (Bayonove *y col.*, 2003). Se trata de compuestos no olorosos que pueden sufrir determinadas transformaciones y dar lugar a fenoles volátiles olorosos, que aportan aromas no demasiado agradables a “farmacia” pero con notas de ahumado, bosque, cuero o pimienta, con umbrales olfativos muy bajos y que resultan más agradables. En este sentido se deben citar los ácidos fenólicos (de forma particular el cafeico, ferúlico y *p*-cumárico), que están en la pulpa y –sobre todo- en el hollejo principalmente en forma de ésteres tartáricos: ácidos caftárico, fertárico y coutárico respectivamente (Adams, 2006; Voirin, 1990). Durante la vinificación se forman los ácidos libres y, posteriormente, los fenoles volátiles. Junto a estos, y probablemente como consecuencia de la existencia de hidrólisis, pueden aparecer otros compuestos fenólicos como la vanillina, el alcohol

homovanílico o el metil vanillato que poseen características olorosas en general muy interesantes, con notas de confitura (Abbott *y col.*, 1989; Voirin, 1990). Estos compuestos se han venido citando como característicos de los vinos de maceración carbónica pero se ha visto que están presentes también en otros vinos (Bayonove *y col.*, 2003).

Dentro de este capítulo de los precursores aromáticos, se han venido considerando los llamados **precursores prefermentativos**, aromas que se desarrollan en el proceso que va desde la recogida de la uva en la vendimia hasta el inicio de la fermentación y que parecen tener mucho que ver con los efectos mecánicos provocados sobre la uva en la realización de las labores de la vendimia (transporte, estrujado, prensado, despalillado,...) que favorecen el contacto de los enzimas con los componentes de la uva (Drawert, 1975; Cordonnier y Bayonove, 1981). Alguno de estos enzimas da lugar a la formación de alcoholes y aldehídos de 6 átomos de carbono, responsables de la formación de aromas herbáceos y en general amargos. Y en este proceso juega un papel muy especial el oxígeno, tal como han demostrado Joslin y Ough (1978) y Cordonnier y Bayonove (1981), que observan respectivamente una disminución en la concentración de estos compuestos cuando se realiza el estrujado en fase líquida o en atmósfera de CO₂ y su aumento cuando la vendimia se somete a un proceso mecánico intenso.

COMPUESTOS NITROGENADOS

De entre los macronutrientes que los vegetales obtienen del suelo, sin duda el nitrógeno es el más abundante y juega un importante papel en muchas de sus funciones biológicas y procesos metabólicos. En el caso de la vid, su importancia aumenta porque interviene también en el metabolismo de los microorganismos implicados en la fermentación (levaduras y bacterias malolácticas) que aceleran la producción de biomasa y estimulan el grado de utilización de azúcares, lo que evita la parada o la ralentización del proceso fermentativo (Macías, 1980; Jiranek *y col.*, 1995; Treeby *y col.*, 1998). A partir del nitrógeno absorbido por su sistema radicular y de los glúcidos elaborados mediante la fotosíntesis, la vid sintetiza sustancias nitrogenadas a lo largo del proceso de maduración. Según Valdés (1997), el nitrógeno en la uva representa

entre el 0,5 y el 1 % del peso total de la baya, siendo su contenido superior en las pepitas (un 52 % del total) que en el hollejo y la pulpa, que se reparten a partes iguales el 48 % restante.

La composición de la uva es el resultado de una serie de interacciones entre las características genéticas, las condiciones ambientales y las prácticas de cultivo, factores todos ellos que inciden por tanto en su concentración de nitrógeno total, sujeta incluso en un mismo viñedo a variaciones en función del año (Castino, 1988; Ferreira-Monteiro y Bisson, 1992). Así, Amerine y Ough (1974) han encontrado un amplio rango de concentración de nitrógeno total (TAN: "Total Amino Nitrogen") en mostos, desde los 46 mg/L de algunos mostos italianos hasta los 980 mg/L de algún mosto alemán.

En cualquier caso, ni todo el nitrógeno existente en las uvas posee las mismas características químicas, ni todas las formas nitrogenadas presentes en un mosto son igualmente asimilables por las levaduras. Debemos considerar, en este sentido, el nitrógeno amoniacal, generalmente en forma de sales amoniacales y el orgánico, bajo cuya denominación se consideran los aminoácidos y las sustancias constituidas por ellos, pudiéndose hablar así de nitrógeno polipeptídico (polipéptidos y proteínas de peso molecular inferior a 10.000 Da) y de nitrógeno proteico, fracción proteica de peso molecular superior a los 10.000 Da.

El **nitrógeno amoniacal** (NH_4^+) es la forma más fácilmente asimilable por las levaduras, que lo fijan en grandes cantidades y lo redistribuyen al medio en forma de aminoácidos, lo que provocará a su vez un aumento considerable de la masa celular (Giudici *y col.*, 1995; Castino, 1988). Su contenido en mostos depende en gran medida del grado de madurez de la uva y de su estado sanitario. En efecto, tal como indica Macías (1980), los mostos elaborados con uvas con podredumbre presentan un bajo contenido en nitrógeno amoniacal.

La cantidad de nitrógeno amoniacal incide sensiblemente en las concentraciones de los productos del metabolismo de la levadura formados durante la fermentación alcohólica (Margheri, 1984), y así, una buena disponibilidad de este tipo de nitrógeno hace que la levadura no produzca grandes cantidades de alcoholes superiores y permite optimizar el proceso de

formación de los ésteres etílicos, dando lugar a vinos más finos y afrutados (Trioli y Paronetto, 1992).

Junto al nitrógeno amoniacal, los **aminoácidos** constituyen una importante fuente de nitrógeno asimilable para levaduras y bacterias en los procesos fermentativos. Se trata de sustancias cristalinas, casi siempre de sabor dulce que presentan carácter ácido y actividad óptica; desde el punto de vista químico, son ácidos carbónicos con, por lo menos, un grupo amino por molécula.

Presentan un átomo de carbono central unido a un grupo amino y a un grupo carboxílico en el otro extremo, y una cadena lateral de estructura variable que determina la identidad y las propiedades de los diferentes aminoácidos. En la Figura 21 se muestra la estructura básica de un aminoácido.

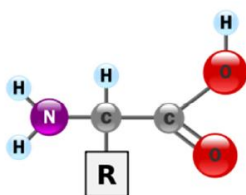


Figura 21. Estructura básica de un aminoácido.

Los aminoácidos son componentes esenciales en las uvas, siendo las variedades blancas más ricas que las variedades tintas y su concentración variable en función de la variedad, del grado de maduración de la uva y de su estado sanitario, de la fertilización nitrogenada, del portainjerto, del tipo de suelo, e incluso de algunas prácticas culturales (Calull y col., 1990; Henschke y Jiranek, 1993).

Además de estas fracciones nitrogenadas existen otras que no están relacionadas estructuralmente con los aminoácidos, entre ellas el nitrógeno amínico, que se encuentra en pequeñas cantidades en los vinos debido a la presencia de glucosamina y galactosamina, y el nitrógeno componente de bases nitrogenadas, nucleótidos y nucleósidos y las aminas biológicas.

Durante la fermentación alcohólica, algunos compuestos nitrogenados de la uva se consumen o son transformados, al tiempo que se sintetizan nuevas sustancias nitrogenadas que son aprovechadas por bacterias y levaduras (Zamora *y col.*, 1985).

En general, los azúcares –que proporcionan la fuente de carbono y energía- están en exceso durante la fermentación, pero no ocurre así con el contenido total de nitrógeno, que puede llegar a limitar –como veremos- el crecimiento de las levaduras e, incluso, a provocar la paralización del proceso fermentativo (Macías, 1980).

En la fase inicial del proceso fermentativo, la levadura asimila los aminoácidos del medio exterior para formar una reserva interna junto a los sintetizados por ella misma, lo que explica la gran bajada de concentración de aminoácidos que se observa en los mostos en fermentación. En la fase intermedia, la levadura no sólo asimila aminoácidos, sino que también los excreta al medio, lo que provoca un aumento de la concentración de aminoácidos al final de esta fase. Esta excreción es selectiva y no parece que exista una relación entre los aminoácidos liberados y el contenido de éstos en el interior de la célula. Por último, y como consecuencia de su autólisis, las levaduras muertas devuelven al medio los aminoácidos que han sintetizado durante el desarrollo, favoreciendo un aumento considerable de aminoácidos en los vinos.

La concentración de aminoácidos de un vino depende en gran medida de la levadura que lleve a cabo la fermentación, ya que si bien es cierto que las distintas levaduras no se diferencian en el grado de asimilación de aminoácidos, sí que lo hacen en lo que a las concentraciones de los diferentes aminoácidos excretados al medio se refiere (Herraiz y Ough, 1993).

En cualquier caso, no todos los aminoácidos son asimilables por las levaduras; sólo los aminoácidos primarios (todos menos la prolina y la hidroxiprolina) constituyen una fuente de nitrógeno para las levaduras en la fermentación (Kliewer, 1970; Bisson, 1991). En base a esta realidad, se formuló el concepto de YAN “Yeast assimilable nitrogen” o Nitrógeno Fácilmente Asimilable, resultado de sumar la concentración de nitrógeno amoniacal y la de los aminoácidos presentes en el mosto y restar luego la correspondiente a la

prolina, el aminoácido más abundante y cuya metabolización está inhibida por la presencia del resto de aminoácidos por lo que sólo se producirá una vez hayan desaparecido. Y partiendo de este concepto, se han establecido diferentes índices que permiten conocer el valor nutricional de las uvas o mosto de un determinado cultivar para las levaduras. Citaremos dos de ellos, la relación prolina/arginina, que refleja la proporción de nitrógeno no asimilable frente a la de nitrógeno asimilable, y la relación YAN/YNAN, que explica la proporción de nitrógeno fácilmente asimilable por las levaduras frente a la de nitrógeno no asimilable por estos microorganismos y que, a diferencia del primero, considera no solo la fracción aminoacídica sino también el nitrógeno amoniacal, lo que sin duda lo convierte en un mejor índice (Bell y Henschke, 2005).

Pero los aminoácidos no sólo son una importantísima fuente de nitrógeno para las levaduras durante la fermentación alcohólica y para las bacterias durante la fermentación maloláctica, sino que son también precursores de ciertos componentes del aroma, lo que les confiere un especial interés en enología (Huang y Ough, 1989; Hernández-Orte *y col.*, 2002; Bell y Henschke, 2005; Arias-Gil *y col.*, 2007). En efecto los aminoácidos –y los compuestos nitrogenados en general- están relacionados con la formación de compuestos volátiles, de forma particular alcoholes superiores y ésteres, que constituyen el principal grupo de compuestos responsables del “bouquet de fermentación” (Garde-Cerdán, 2009). En este sentido, la concentración de YAN en un mosto puede afectar a la calidad de un vino, y así, se sabe que dosis elevadas de YAN pueden dar lugar a un aumento de la concentración de urea y, consecuentemente, a la formación de carbamato de etilo, un compuesto con propiedades carcinogénicas (Ingledew y Kunkee, 1985; Bell y Henschke, 2005); además, también se puede producir un incremento de acetato de etilo, de ácido acético y de la acidez volátil (Hernández-Orte *y col.*, 2002; Torrea *y col.*, 2003; Bely *y col.*, 2003). Por otra parte, cuando no existe una dosis suficiente de YAN, se produce la rotura de las proteínas del mosto, el aumento de la concentración de H₂S por encima de su umbral de percepción y, por tanto, problemas en la calidad del vino (Vos y Gray, 1979; Ingledew y Kunkee, 1985; Giudici y Kunkee, 1994).

Parece lógico que se pueda tratar de corregir estos problemas incidiendo en la composición nitrogenada de los mostos, bien actuando sobre el viñedo, bien modificando el contenido de derivados nitrogenados en bodega. Así, mediante la fertilización del viñedo –en general con fuentes de nitrógeno inorgánico- se ha perseguido provocar un aumento del contenido en la uva. Se ha de tener en cuenta, sin embargo, la situación de partida del viñedo (Bell y Henschke, 2005). En efecto, se ha visto que la adición de nitrógeno a un viñedo que se encuentra en situación de déficit de este nutriente provoca el crecimiento de la planta, la estimulación del metabolismo del nitrógeno y, por tanto, la síntesis de proteínas (Marschner, 1995; Zerihun y Treeby, 2002), un crecimiento que no se produce cuando la adición de nitrógeno se realiza sobre un viñedo que posee un contenido inicial de nitrógeno adecuado (Kliewer, 1991; Bell y Robson, 1999). Finalmente, cuando se aporta nitrógeno a un viñedo que parte ya de una situación de alto contenido en este nutriente, se pueden provocar impactos negativos en la producción y en la composición de la uva, impactos que tienen mucho que ver con cambios en el microclima de la planta (Kliewer, 1970, 1977; Bell y Henschke, 2005). Una de las maneras más comunes de corregir un déficit de compuestos nitrogenados en el mosto es la adición en bodega de sales de amonio, normalmente fosfato diamónico, que asegura el desarrollo adecuado de las levaduras al tiempo que inhibe la formación de productos no deseados como el H_2S (Bisson, 1991; Henschke y Jiranek, 1993). Pero la adición de sales de amonio no favorece la obtención de mostos equilibrados en lo que al contenido en derivados nitrogenados se refiere; haría falta asegurar una buena dosis de aminoácidos que permitiera la formación de aquellos productos que forman parte de lo que hemos denominado “bouquet de fermentación”; y aunque no es una práctica muy habitual el añadir aminoácidos en bodega, existen productos comerciales como las “cortezas” de levaduras que aportan un suplemento nitrogenado al mosto (Muñoz e Ingledew, 1990).

Ya por último, debemos indicar que la decisión de suplementar o no el contenido de nitrógeno en viñedo y/o en bodega, deberá tomarse en base a una medida previa del YAN, teniendo en cuenta las condiciones en que se va a realizar la fermentación y el tipo de vino que se desea elaborar.

5. EL CLIMA Y LA VITICULTURA.

Para Carbonneau *y col.* (2007), el clima es sin duda el principal elemento a tener en cuenta a la hora de explicar las variaciones en materia de producción y protección del viñedo, y en la calidad y la tipicidad de las diferentes cosechas; y prestan una enorme atención estos autores a los problemas de escala al abordar el análisis de las relaciones entre clima y viticultura en los estudios sobre climas vitícolas. Reservan los conceptos de macroclima, mesoclima y microclima a los estudios que persiguen, respectivamente, la caracterización de una gran región vitícola, del clima local de una zona vitícola más o menos amplia, o del clima de una determinada parcela o incluso de una cepa concreta.

A escala regional o local, la posibilidad de realizar una zonificación climática de las regiones vitícolas, está muy condicionada por la escasez de estaciones meteorológicas, que pocas veces resultan suficientes para garantizar una buena representatividad espacial de los mesoclimas que puedan estar presentes en la zona. Por ese motivo la mayoría de los trabajos de zonificación vitivinícola a escala detallada, no suelen basarse únicamente en parámetros climáticos sino que integran otros factores de demostrada influencia sobre la variabilidad del clima como la situación geográfica (Königer *y col.*, 2002), la topografía (Urhausen *y col.*, 2011), los métodos de caracterización del paisaje (Vaudour, 2003), o la circulación de las masas de aire (Bonnardot *y col.*, 2002).

Esos trabajos a escala de detalle permiten diferenciar las tendencias del comportamiento de ciertas variables climáticas (temperatura, lluvia, viento, etc...) en función de otros factores ambientales entre los que destaca la topografía (Personnic, 1999), o la configuración espacial de las parcelas ocupadas por los viñedos (Pieri, 1989).

La influencia del relieve sobre el ciclo vegetativo de la vid es evidente; en efecto, este factor, que a su vez se relaciona con ciertos parámetros climáticos como la temperatura, o la insolación, tiene una marcada capacidad para adelantar el ciclo fenológico de este cultivo, lo que permite que, en determinados ambientes, ciertas variedades consigan completar su

maduración antes de que se reanuden las lluvias equinocciales de principios del otoño (Zufferey y Murisier, 2004). Así, la duración relativa de la maduración en relación al conjunto del ciclo tiende a ser ligeramente más corta en los lugares de escasa altitud y algo similar ocurre en las viñas situadas en pendientes fuertes; en cambio en las parcelas situadas en los sectores más elevados de las áreas vitícolas, la duración del período de maduración tiende a prolongarse.

INFLUENCIA DE LA ALTITUD

La temperatura, y muy particularmente el calor acumulado a lo largo del período vegetativo de la vid (de principios de marzo a finales de septiembre en nuestras latitudes), es uno de los factores que determina las variedades y el tipo de vino que se puede producir en las distintas zonas vitícolas y, por tanto, la calidad de la cosecha. Como norma general, la velocidad del crecimiento de la vid disminuye a medida que aumenta la altitud, al tardar más en alcanzarse las temperaturas fisiológicamente activas ($> 10-15\text{ }^{\circ}\text{C}$) como consecuencia del acortamiento del período en que la temperatura del aire se mantiene por encima del umbral; se acorta así, la duración del período vegetativo.

La temperatura media del aire disminuye a medida que aumenta la altitud a razón de unos $0,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ por cada 100 m ("*gradiente adiabático*"), lo que se traduce en un retraso en los acontecimientos fenológicos del ciclo de la vid, que se puede estimar equivale a 1 día de retraso por cada 30 m de ascenso. Carballeira *y col.* (1983) cuantificaron los valores del gradiente adiabático para diversas comarcas gallegas, llegando a la conclusión de que para la zona de la Ribeira Sacra la temperatura desciende –en promedio– alrededor de $0,71\text{ }^{\circ}\text{C}$ por cada 100 m de altitud, para el conjunto de meses durante los que se prolonga el ciclo vegetativo de la vid, y que ese descenso puede llegar a ser de $0,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ en algunos meses de primavera y verano.

De acuerdo con Galet (2000), en Francia, los mejores vinos suelen proceder de las cotas intermedias de las laderas, y en experiencias realizadas en Sicilia, se demostró que la influencia de la altitud empieza a ser considerable por encima de la cota de los 200 m observándose que por cada 100 m de altitud se produce una disminución del contenido en azúcares del

0,8 al 1 % y un aumento de un 1 % de la acidez (Fregoni, 1998). Sin embargo, la altitud también tiene efectos positivos, ya que a mayor altitud son menos frecuentes las nieblas y neblinas, lo que favorece la insolación.

En cierto modo, se puede decir que la influencia de la altitud en viticultura puede tener efectos negativos o positivos dependiendo del macroclima de la zona y del proceso considerado. De forma genérica se puede afirmar que la altitud tiene un efecto beneficioso en las regiones vitícolas de climas cálidos, porque atempera los excesos térmicos que –salvo cuando se trate de elaborar vinos generosos- resultan incompatibles con una producción vitícola de calidad, pero en cambio es el factor que suele limitar la distribución del viñedo en los climas templado-frescos.

Calame *y col.*, (1977) analizaron las diferencias y la evolución de la temperatura en una ladera de la región suiza del Valais, encontrando que las zonas situadas a menor altitud eran las que presentaban de forma sistemática los valores extremos (las máximas más altas y las mínimas más bajas) y que las mayores diferencias dentro de la ladera correspondían a las temperaturas máximas y en especial a las máximas estivales. Los autores concluyen que en esas condiciones (que podrían ser extrapoladas a otros viñedos de climas templado-frescos), la influencia de la altitud puede llegar a anular por completo el efecto térmico beneficioso de la exposición y, también, que la combinación de ambos factores –altitud y exposición- se deja sentir de forma especial en los tramos más bajos de las laderas.

Los viñedos asentados en sectores donde la topografía es tan extrema (Valais, Arribes del Duero, etc), resultan idóneos para estudiar las relaciones entre la temperatura, la altitud y la maduración, y así, Zufferey y Murisier (2004) comprobaron que en los primeros momentos de la fase de maduración de los racimos el contenido en azúcares de las bayas parece depender –al menos en parte- de la situación de las parcelas y en especial de su altitud, independientemente de la naturaleza del suelo. También comprobaron que a medida que avanza la maduración esa relación disminuye y que en el momento de la vendimia, la altitud de las viñas apenas influye en el contenido en azúcares.

La altitud también influyó en el contenido en ácido málico en las primeras fases de la maduración (más elevado en las viñas situadas en cotas más altas), aunque las diferencias también desaparecen a medida que se acerca la vendimia. Esta influencia de la altitud no se produce, sin embargo, para el contenido en ácido tartárico.

Podemos concluir, por tanto, que la influencia de la altitud está muy relacionada con otros factores determinantes para el microclima, como la temperatura, la insolación o la magnitud de los daños causados por las heladas y, también, que esos factores tienen una influencia muy acusada en la calidad de la vendimia. Además, que en las condiciones propias de los climas templado-fríos, a partir de un determinado límite, la influencia de la altitud puede llegar a anular el efecto térmico beneficioso de la exposición, que por lo general siempre será más efectivo en la parte baja de las vertientes.

INFLUENCIA DE LA EXPOSICIÓN

Desde antiguo se conoce la importancia de la exposición para conseguir vinos de calidad, y así, la expresión recogida en los clásicos latinos "*Bacchus apertos colles amat*" hace referencia a esa preferencia del viñedo por las colinas. Esa es la razón por la que ciertos viñedos de renombre situados más allá de los 46° de latitud Norte, aparecen casi exclusivamente en las exposiciones que favorecen la captación de los rayos solares. Y hay que considerar que en la exposición intervienen dos factores: la orientación y la pendiente del terreno.

La importancia de la orientación está relacionada tanto con su influencia en la capacidad para interceptar los rayos solares (que será mayor cuanto más próximo a la perpendicular sea el ángulo de incidencia de la radiación solar), como con su mayor o menor exposición a los vientos que refrescan la atmósfera al llevarse la capa de aire más o menos fina y recalentada y saturada de vapor inmediata al suelo y a las plantas. Ambos efectos son especialmente importantes en el caso de los viñedos orientados en dirección S-E entre los 100 y los 160°, que ven favorecida su actividad fotosintética al recibir los rayos de sol desde primera hora de la mañana y que además, están menos expuestos a los vientos fríos del Norte y del Nordeste.

Sabemos que en el hemisferio Norte la insolación es más alta en los lugares orientados al Sur y que la pendiente también determina la cantidad de radiación solar recibida a lo largo de todo el año. En cualquier caso, hay que tener en cuenta que la insolación también depende de las estaciones y así, en verano, las diferencias entre las zonas llanas y las orientadas hacia el Sur son pequeñas. Los efectos de la inclinación son mayores en primavera y sobre todo en otoño.

Martínez Cortizas y Pérez Alberti (1999) calculó la evolución de las variaciones en la cantidad de insolación recibida en Galicia, encontrando que en el mes de diciembre las orientaciones Norte reciben una mayor insolación en superficies horizontales, mientras que las superficies orientadas en dirección E-O, captan el máximo de radiación cuando presentan pendientes de entre 40 y 45°. En el caso de las orientadas hacia el S, ese óptimo se produce cuando las pendientes oscilan entre 70 y 75°. En verano la situación varía, y así, en julio son las superficies horizontales las que captan más insolación, mientras que en las laderas orientadas en dirección E-O eso ocurre con pendientes de entre 0 y 5° y en las orientadas al S, cuando la inclinación oscila entre 5 y 15°, valores típicos de la pendiente de las terrazas, lo que explica parte de la superioridad de la vid en este tipo de ambientes.

Para Fregoni (1998) la mejor orientación para el cultivo de la vid es la SO, seguida de la S, E y NO. Ese mismo autor añade que -salvo en las exposiciones comprendidas entre el SO y el N- los terrenos en pendiente reciben mayor cantidad de energía solar y también que las llanuras y los fondos de valle, más húmedas y que reciben menor cantidad de radiación ultravioleta, proporcionan una producción cualitativamente inferior a la de las colinas. Las orientaciones NE, que reciben menos insolación, son en su opinión las menos favorables para una viticultura de calidad, salvo en el caso de las regiones de clima más cálido o de las zonas de clima templado-fresco dedicadas a la producción de vinos blancos ligeros, en los que se busca mantener un buen nivel de acidez.

La inclinación actúa modificando la influencia de la exposición y, en general, se admite que los aumentos de la pendiente favorecen la captación de la radiación solar (al menos en las exposiciones más favorables), dentro de

ciertos límites. Galet (2000) relaciona la latitud y la pendiente más favorable para conseguir el máximo de insolación utilizando una fórmula que, cuando se aplica a nuestras latitudes (42°), nos indica que las pendientes que permiten interceptar la mayor cantidad de radiación solar, estarían comprendidas entre el 22 y el 25 %.

Estas consideraciones pueden ayudarnos a entender por qué muchos viñedos (sobre todo los que están cerca del límite septentrional de distribución de la vid) se establecen preferentemente en zonas de pendientes y también, la asociación entre viñedos y terrazas tan frecuente en esas zonas.

Se puede admitir, por tanto, que las relaciones entre topografía, exposición, insolación y orientación, resultan determinantes a la hora de diferenciar mesoclimas, que a su vez van a ejercer una influencia considerable sobre la calidad y el tipo de vinos que se pueden producir en cada zona, al condicionar las variedades más adecuadas para cada *terroir* y por lo tanto, para la zonificación vitícola.

En cualquier caso en la insolación también influye algún otro factor además de los que acabamos de revisar, como puede ser la época del año, la proximidad a masas de agua de cierta entidad o la ocupación del suelo en los terrenos aledaños, que vamos a comentar aunque sea de pasada.

En las áreas donde la insolación puede llegar a ser un factor limitante (áreas más septentrionales), no es conveniente que la pendiente sea demasiado elevada, porque sabemos que una pendiente orientada hacia el Norte con una inclinación de 30° en verano, recibe solo el 50 % de la insolación que llega a los sectores llanos de sus inmediaciones y ese porcentaje desciende hasta el 10 % en la época de la vendimia.

La situación es diferente cuando se trata de vertientes orientadas hacia el Sur, que reciben más insolación a medida que aumenta el ángulo de inclinación hasta alcanzar el máximo cuando la inclinación es de 50° (Jackson, 2008); en cualquier caso conviene tener en cuenta, que esas laderas tan empinadas tienen la desventaja de que resultan muy difíciles de trabajar y además, el suplemento de radiación que reciben es solo ligeramente superior al que se registra en los sectores en que la pendiente es de 30°.

Durante la época de vendimia una viña orientada hacia el Sur y con una inclinación equivalente a un ángulo de 30°, recibe un 70 % más de radiación solar que las que están en una zona completamente llana (exposición “a todos los vientos”) y por esa razón, los viñedos de las regiones de clima más frío suelen localizarse en zonas de pendiente, que muchas veces están orientadas hacia el Sur. En cambio apenas hay diferencia entre la cantidad de insolación que llega a una zona llana cuando se compara con la que reciben los sectores de sus inmediaciones orientados hacia el Este o hacia el Oeste. En otoño, sin embargo, las nieblas de radiación y el vapor que suelen aparecer con bastante frecuencia durante las primeras horas de la mañana, pueden y suelen actuar limitando la insolación que llega a las posiciones orientadas hacia el Este, en las que –teóricamente- la máxima insolación se registra por la mañana. Por lo tanto en esas áreas próximas al límite septentrional de distribución de la vid, suelen resultar preferibles las laderas inclinadas y orientadas hacia el Oeste, en las que la captación de la luz solar es máxima durante la tarde.

La proximidad a las masas de agua de una cierta entidad (mares, lagos, embalses, etc), tiene una influencia favorable en la viticultura (Fregoni, 1998), porque acumulan calor y permiten que su disipación –asociada a la irradiación nocturna- se produzca más lentamente. Algo similar ocurre cuando aparecen masas boscosas en las inmediaciones, aunque su efecto es más limitado. En cualquier caso unas y otras (masas de agua y zonas boscosas) también tienen el inconveniente de que aumentan la humedad atmosférica, favoreciendo el ataque de los hongos.

6. LOS SUELOS

Los suelos de la Ribeira Sacra se caracterizan por poseer una textura gruesa fuertemente condicionada por la naturaleza del material geológico de partida (granitos, granodioritas, esquistos y sedimentos), que da lugar a un elevado contenido de elementos gruesos (pueden llegar a superar el 70 %) y a un reducido porcentaje de arcilla, originando suelos sueltos, aireados, poco estructurados, permeables y con bajos contenidos de agua que resultan en

texturas de franco-arenosas a arenoso-francas (Rodríguez *y col.*, 1991). En la Ribeira Sacra la sequía estival constituye un factor importante, especialmente si el terreno deriva de sustratos granitoides, cuyas texturas gruesas provocan que la capacidad de retención de agua sea muy escasa (Hernández y Rodríguez, 2006), una situación que se ve agravada por el propio efecto de los muros, que propician la aireación y actúan como canales de drenaje favoreciendo la escorrentía lateral a través de los huecos que aparecen entre las piedras y la infiltración en profundidad.

Químicamente se trata de suelos de reacción ácida a muy ácida, donde la acidez, tanto actual como potencial, va a afectar a la dinámica de los nutrientes y a los procesos de absorción, por lo que son frecuentes las carencias de elementos mayores como magnesio, calcio y potasio, mientras que la solubilidad del aluminio y de algunos micronutrientes, potencialmente fitotóxicos en elevadas concentraciones, será mucho mayor. Esta elevada solubilidad del aluminio es debida al pH, siendo los pH ácidos como el que encontramos en suelos de la Ribeira Sacra, los que provocan esta mayor solubilidad de dicho elemento, y siendo ésta más acusada en el subsuelo. Este hecho afectaría a la disponibilidad de determinados aniones (fosfatos, sulfatos) insolubles y tendría una clara influencia sobre el poder de amortiguación del suelo. Con todo ello el rango de variación es amplio debido a la práctica habitual del encalado (Rodríguez *y col.*, 1991; Rodríguez, 1994). El fósforo no parece presentar problemas a pesar de la acidez y de los elevados contenidos de aluminio (Rodríguez *y col.*, 1991). Elementos como calcio y potasio disminuyen en profundidad, mientras que el magnesio se acumula al ser un elemento más fácilmente lixiviable (Rodríguez *y col.*, 1991); no obstante, los resultados obtenidos por Sánchez (1995) para magnesio muestran niveles más bajos en el subsuelo.

MICROCLIMAS Y SOCALCOS

La disposición de las terrazas en pendiente favorece la captación de la radiación solar, al evitar que unas vides hagan sombra a las otras, una realidad que se aprecia con claridad en los socalcos de la Ribeira Sacra, en los que la altura de las muras (normalmente en torno a 70 cm) y el suave declive

interno (10/20 %), se combinan para evitar sombreamientos, por lo que las cepas reciben más radiación sin que existan grandes diferencias entre las distintas filas de cepas de cada parcela. Así pues, el efecto de las terrazas es uno de los factores que contribuye en mayor medida al microclima, ejerciendo una influencia considerable sobre la calidad de los vinos, algo que incluso los no especialistas reconocen; el que los vinos procedentes de la subzona de Amandi (Sober) hayan gozado siempre de una consideración muy superior a los de la zona de Castro Caldelas, aunque apenas estén separados por unos pocos Km, tiene mucho que ver con esta realidad (Santos-Solla, 1992).

Y no se puede olvidar tampoco que los muros de piedra, y también las piedras que pueden aparecer en la superficie de muchos viñedos, contribuyen al microclima al actuar como acumuladores de calor. En efecto, unos y otros se recalientan durante el día y ceden su calor durante la noche, lo que favorece la maduración de los racimos próximos –prácticamente todos en el caso de la Ribeira Sacra- además de reflejar una parte de la radiación como radiación difusa. También se ha publicado que los materiales esquistosos –como los que se utilizan en la Ribeira Sacra- son particularmente beneficiosos en este sentido (Galet, 2000).

En cambio los suelos son muy inertes térmicamente, lo que favorece un recalentamiento importante de las capas superficiales que será mayor cuando están expuestos directamente a los rayos solares, como es el caso de muchos suelos de viñedo. En la Ribeira Sacra una vez que la viña alcanza el desarrollo vegetativo pleno, entre el efecto pantalla de las filas de vides y su disposición escalonada, llevan a que los suelos solo se mantengan expuestos directamente al sol durante una pequeña parte del día.

El recalentamiento de la superficie del suelo dará lugar -por conducción molecular- a la formación de una capa de aire extremadamente delgada sobre la superficie del suelo con una temperatura más o menos elevada, que a su vez transfiere el calor -por convección- a otra capa de aire intermedia. El resultado es que durante el día la temperatura disminuye rápidamente a medida que nos alejamos del suelo, mientras que por la noche ese gradiente de temperatura se invierte y por eso, los mínimos térmicos serán más bajos en la superficie del suelo que a 2 metros de altura.

7. FENOLOGÍA Y CICLO ANUAL DE CRECIMIENTO DE LA VID

De acuerdo con la Agencia Estatal de Meteorología, la fenología es la ciencia que estudia los fenómenos biológicos que se presentan periódicamente acoplados a ritmos estacionales y que tienen relación con el clima y con el curso anual del tiempo atmosférico en un determinado lugar. En el caso concreto de una planta perenne como la vid, el objetivo de los estudios fenológicos se centra, fundamentalmente, en conocer la forma en que el ambiente afecta a su crecimiento y desarrollo durante cada ciclo anual; estos estudios adquieren un especial interés a la hora de seleccionar los lugares adecuados para nuevas plantaciones, de planificar su diseño y el calendario de labores, así como por proporcionar una base de estudio de utilidad a la hora de analizar la posibilidad de introducir en una zona nuevas variedades, puesto que permiten correlacionar los factores del tiempo y del clima, con el comportamiento de variedades concretas o predecir el comportamiento de las diferentes variedades en nuevas áreas vitícolas.

En el caso de la vid, la fenología adopta su propia terminología y así distingue entre *fase*, que es un período de tiempo corto en el que se produce la aparición, transformación o desaparición de algún órgano de una planta (p. ej. la brotación), y *etapa* que se refiere al período de tiempo que media entre dos fases sucesivas de una misma planta.

Las exigencias meteorológicas de las plantas en general y de la vid en particular, no son constantes a lo largo de todo su ciclo vegetativo, ya que varían dependiendo del momento del ciclo en el que se encuentren. Además esas variaciones no suelen ser graduales, sino que casi siempre se producen de una forma bastante brusca, coincidiendo con el cambio de fase, aunque luego suelen permanecer bastante constantes hasta que se llega a otra nueva fase.

Tal como se representa en la Figura 22, el ciclo anual de crecimiento en la vid puede dividirse en dos grandes períodos, el que se corresponde con el reposo invernal, que se inicia con la caída de la hoja y dura hasta poco antes de la aparición del lloro tras la poda, y el período vegetativo de la planta, que

tiene en la aparición del lloro su primera manifestación externa de actividad.

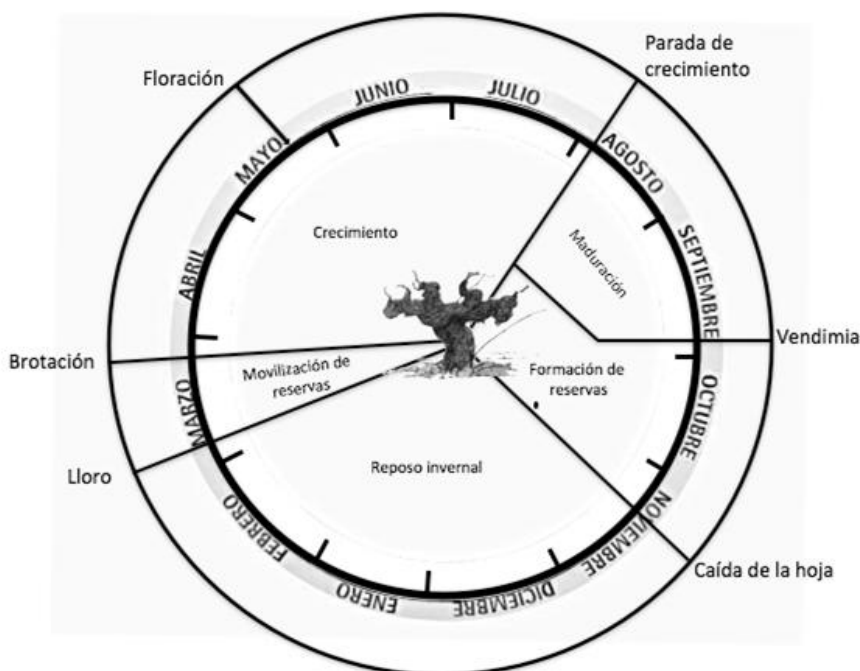


Figura 22. Ciclo anual del crecimiento de la vid en el hemisferio Norte.

Este primer síntoma muestra el comienzo de la actividad del sistema radicular, por una activación de la respiración celular, una recuperación de absorción de agua y de elementos minerales, y la movilización de las reservas de la propia planta. De acuerdo con Hidalgo (1999), este fenómeno, muestra una enorme dependencia de la variedad de vid y se inicia, en el caso de la *Mencia*, cuando la temperatura media del día supera los 10 °C.

En función de la variedad, el manejo de la planta y la región vitivinícola en la que se encuentre, estos fenómenos del desarrollo de la vid están sujetos a variaciones en el tiempo, por lo que resulta de gran interés su estudio y la elaboración de un calendario fenológico para cada viñedo.

Quizás la primera gran contribución al estudio de la fenología de la vid haya sido la identificación y descripción de 10 etapas características que tienen lugar a lo largo del periodo del ciclo de crecimiento que va desde el fin

del reposo invernal al cuajado. Son las etapas propuestas en 1952 por Baggiolini y que este autor identificó con las diez primeras letras del alfabeto. Posteriormente (Figura 23), se fueron considerando distintas etapas (K, envero; L, cerramiento del racimo; M, vendimia; N, hojas coloreadas y O, caída de las hojas,...). Por último, en 1977, Eichhorn y Lorenz propusieron otra clasificación todavía más detallada en la que llegan a distinguir un total de 47 fases para este período, una clasificación que, por superflua, no consideramos explicar en detalle.

Muy al contrario, hay que hacer constar que no todas estas fases tienen la misma importancia o trascendencia desde el punto de vista fenológico y/o agronómico. De hecho, la mayoría de los trabajos (Coombe, 1995) coinciden en resaltar la importancia de cuatro etapas que serán las que se analicen durante las cuatro campañas en las que se desarrolla nuestro estudio:

- **Brotación o Punta verde:** se produce cuando el 50 % de las yemas están infladas y las escamas ya se abrieron lo suficiente como para dejar el primer brote verde claramente visible.
- **Floración:** cuando ya han caído entre el 50 y el 75 % de las corolas de las flores en la mayoría de las inflorescencias; los estambres estarán turgentes y prominentes.
- **Envero:** cambios en el color de la baya verde; las bayas empiezan a ablandarse y a acumular azúcares.
- **Maduración:** cuando el grado Brix del mosto empieza a aumentar hasta alcanzar aproximadamente los 20°, momento en el que debe haber un equilibrio entre la concentración de azúcares, la acidez y las diversas sustancias químicas presentes en la uva.



Estado A. Yema de invierno



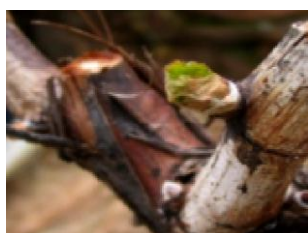
Estado B1. Lloro



Estado B2. Yema hinchada



Estado C. Punta verde



Estado D. Hojas incipientes



Estado E. Hojas extendidas



Estado F. Racimos visibles



Estado G. Racimos separados



Estado H. Botones florales separados

Figura 23a. Estados fenológicos de la vid (Fotos R.Vega, I.).



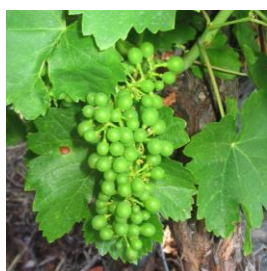
Estado I1. Inicio floración



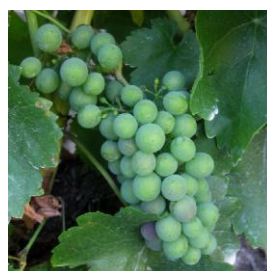
Estado I2. Plena floración



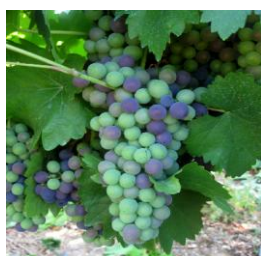
Estado J. Cuajado de la flor o del fruto



Estado K. Grano tamaño guisante



Estado L. Cerramiento del racimo



Estado M1. Inicio del envero



Estado M2. Pleno envero



Estado N. Maduración del fruto



Estado O. Caída de la hoja

Figura 23b. Estados fenológicos de la vid (Fotos R.Vega, I.).

8. CONCEPTO DE TERROIR

El término *terroir* proviene del vocablo popular latino *terratorium*, deformación de *territorium* (Vaudour, 2003), y se puede definir como *un ecosistema interactivo, en un lugar determinado, que engloba tres conceptos ligados entre sí: suelo, clima y cultivo, a los cuales se suman las prácticas culturales que el hombre pone en práctica a lo largo de cada campaña* (Seguin, 1988). Y si algo ha provocado este término, es controversia; así, inicialmente el debate se estableció entre aquellos que lo consideraban exclusivamente como referido al suelo –o, en el mejor de los casos, al efecto de este sobre las características de las plantas que sobre él se asientan- hasta los que tendían a minimizar este efecto y en particular el de su contenido mineral, un aspecto que ha sido superado y que sitúa la polémica en otro terreno al aceptarse hoy que bajo el término *terroir* no solo debe considerarse el suelo y los aspectos ambientales sino también la propia planta, las prácticas culturales e incluso la relación íntima que existe entre el viticultor –y el consumidor- y el ambiente físico que comparte con el viñedo. La geografía, por tanto, como disciplina que aborda estos aspectos, sería fundamental a la hora de estudiar el *terroir*. En este sentido, debemos citar la excelente revisión *The Geography of Wine.- Regions, Terroir and Techniques* editada por Percy H. Dougherty (2012).

Sea como fuere, este concepto está altamente relacionado con la calidad del fruto y en consecuencia, con la calidad del producto final, el vino (Falcetti, 1994; Kelebek *y col.*, 2011; Bramley *y col.*, 2011; Cadot *y col.*, 2012), por lo que es a través del seguimiento de la maduración y del posterior análisis de la composición bioquímico-molecular de las uvas como se puede abordar la influencia del *terroir* en su calidad (Deloire *y col.*, 2003; Tarr *y col.*, 2013). En cualquier caso, debemos hacer constar la dificultad que encierra el estudio de todos los parámetros que implican al *terroir* en un solo experimento, una dificultad que ha llevado a muchos autores a evaluar el impacto de un único parámetro del *terroir* en la calidad de la uva, bien sea el clima (Winkler *y col.*, 1974; Huglin, 1978; Gladstones 1992; Zsófi *y col.*, 2009, 2011), el suelo (Seguin, 1975; van Leeuwen y Seguin, 2006; *y col.*, 2011), o el cultivar (Riou *y col.*, 1994; Huglin y Schneider, 1998; van Leeuwen *y col.*, 2004).

Y aunque ha habido intentos por establecer unos criterios únicos para el estudio y zonificación del *terroir*, la realidad es que siguen existiendo dificultades para poner de acuerdo a todas las sensibilidades a la hora de utilizar criterios y metodologías similares. En este sentido, debemos citar el trabajo de van Leeuwen *y col.* (2012) en el que proponen los que podrían ser acuerdos de partida para lograr este importante objetivo.

Sin perder de vista esta realidad, trataremos de estudiar el efecto del *terroir* en la composición bioquímica de la uva *Mencía* en las distintas subzonas de la D.O. Ribeira Sacra, intentando establecer para cada una de ellas las relaciones existentes entre el contenido en compuestos de naturaleza fenólica, aromática y aminoacídica de las uvas y las características edafoclimatológicas de las subzonas y parcelas de las que proceden, un aspecto que no ha sido abordado en nuestra viticultura. Trataremos, por último, de buscar posibles aplicaciones de nuestros resultados a la hora de afrontar alguno de los retos que la llegada del cambio climático pueda plantear al sector vitivinícola en la Ribeira Sacra.

Todo indica que el cambio climático, lejos de ser un problema de futuro como se podía pensar no hace demasiado tiempo, es una realidad instalada definitivamente entre nosotras; así lo percibían ya Duarte y sus colaboradores en su obra “Cambio global. Impacto de la actividad humana sobre el sistema Tierra” (Duarte *y col.*, 2009). Se trata, sin duda, de un desafío al que debemos enfrentarnos con respuestas desde el campo político y social pero también, y de forma urgente, desde el ámbito científico.

Evidentemente, el clima en nuestro planeta ha venido sufriendo cambios desde sus orígenes, pero existen evidencias que hacen diferente esta situación a la que nos enfrentamos ahora, de los cambios registrados en épocas anteriores, muy particularmente por el enorme peso que tiene actualmente la intervención humana sobre el clima mediante la emisión de los llamados gases con efecto invernadero, una acción que se ha mostrado como responsable del aumento de la temperatura media del planeta.

El aumento de temperatura –un fenómeno que parece haber superado las peores previsiones realizadas por los expertos para el inicio de este siglo- es la principal consecuencia del cambio climático y exige tomar decisiones ya no

solo para impedir su evolución futura hacia situaciones más desfavorables, sino también para afrontar la adaptación a esta nueva realidad (Webb *y col.*, 2013). Y así, se deben adaptar los cultivos –y la vid entre ellos- a estos cambios de temperatura, unos cambios que, de afrontar adecuadamente las respuestas, pueden resultar incluso favorables en muchas ocasiones. Se deberán seleccionar los lugares de implantación del viñedo, introducir nuevas variedades que soporten mejor las nuevas condiciones ambientales y, sobre todo, adecuar el cultivo de nuestras variedades tradicionales a estas nuevas condiciones en función de sus características y de las de los vinos que se deseen elaborar.

Con nuestro estudio sobre el clima de la Ribeira Sacra y sobre el efecto que los distintos factores ambientales que definen el *terroir* tienen sobre la variedad *Mencía*, pretendemos colaborar en la búsqueda de estas soluciones para el sector. Y no es casual que hayamos elegido la Ribeira Sacra para llevar a cabo estos estudios; se trata de una zona vitícola que por su peculiaridad, por poseer una amplia gama de altitudes y exposiciones, constituye un excelente campo de ensayo para este tipo de estudios.



OBJETIVOS

El objetivo último de nuestro estudio es contribuir al conocimiento de la variedad *Mencía* en la D.O. Ribeira Sacra y, por tanto, a la mejora de los vinos que en base a esta variedad se elaboran en las distintas subzonas de la citada Denominación de Origen.

En este sentido, y dentro del objetivo general que nos hemos propuesto, pretendemos alcanzar los siguientes objetivos concretos:

- 1.-Caracterizar el clima y los suelos de la Ribeira Sacra.
- 2.-Caracterizar bioquímicamente –a partir de su composición fenólica, aromática y aminoacídica- la variedad *Mencía* de la Ribeira Sacra.
- 3.-Profundizar en el conocimiento del efecto del *terroir* sobre la composición bioquímica de la variedad *Mencía*.
- 4.-Sentar las bases para la adaptación del cultivo de la variedad *Mencía* en la Ribeira Sacra frente a los efectos del cambio climático.



MATERIAL Y MÉTODOS

1. MATERIAL VEGETAL Y DISEÑO EXPERIMENTAL

El material vegetal utilizado en nuestro estudio, uvas de la variedad tinta *Mencía*, ha sido recogido a lo largo de la Denominación de Origen Ribeira Sacra durante las campañas 2009, 2010, 2011 y 2012; para ello, y atendiendo fundamentalmente a criterios de altitud y exposición, se han seleccionado un total de quince parcelas, tres por cada una de las cinco subzonas existentes en la denominación de origen, Chantada (CH), Ribeiras do Sil (RS), Amandi (AM), Ribeiras do Miño (RM) y Quiroga-Bibei (QB) (Figura 24).

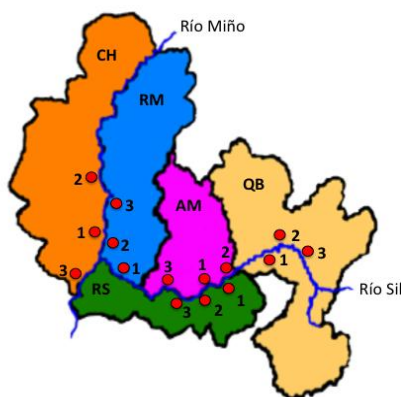


Figura 24. Localización de las parcelas en las subzonas de Chantada (CH 1,2,3), Ribeiras do Miño (RM 1,2,3), Amandi (AM 1,2,3), Ribeiras do Sil (RS 1,2,3) y Quiroga-Bibei (QB 1,2,3).

Tal y como se puede observar en las leyendas de las fotos aéreas tomadas de Google Earth y SigPac (Figuras 25 a 29) que presentamos a continuación para cada una de las parcelas seleccionadas, y en las que se recogen sus características descriptivas, todas las parcelas están situadas entre los 200 y los 500 m de altitud y, salvo la CH1 que presenta una orientación NE y las QB1 y QB2 que no presentan una orientación definida (4V), están orientadas al Sur, Sureste o Suroeste. En cada una de las parcelas se han seleccionado 10 plantas al azar teniendo en consideración que se trate de plantas en buen estado sanitario, de similar edad y desarrollo y representativas de la parcela, lo que nos ha permitido trabajar con un total de 150 plantas, 30 por subzona vitícola.



Nomenclatura: AM1
Provincia: Lugo
Ayuntamiento: Sober
Lugar: Doade
Polígono: 31
Parcela: 1150
Unidad experimental: 1073 m²
Pendiente: 67 %
Orientación: SW
Altitud: 394-374m
Latitud: 42° 24' 35.71" N
Longitud: 7° 27' 29.72" W
Huso UTM: 29T
Coordenada X: 626.862.33 m
Coordenada Y: 4.696.441.98 m



Nomenclatura: AM2
Provincia: Lugo
Ayuntamiento: Sober
Lugar: Doade
Polígono: 31
Parcela: 1248
Unidad experimental: 923 m²
Pendiente: 70 %
Orientación: SW
Altitud: 360-340m
Latitud: 42° 24' 32.95" N
Longitud: 7° 26' 56.35" W
Huso UTM: 29T
Coordenada X: 627.626.67 m
Coordenada Y: 4.696.370.80 m



Nomenclatura: AM3
Provincia: Lugo
Ayuntamiento: Sober
Lugar: Pinol-Chanteiro
Polígono: 35
Parcela: 1804
Unidad experimental: 503 m²
Pendiente: 45 %
Orientación: S
Altitud: 269-262m
Latitud: 42° 23' 9.29" N
Longitud: 7° 32' 21.58" W
Huso UTM: 29T
Coordenada X: 620. 236.83 m
Coordenada Y: 4.693.658.69 m

Figura 25. Localización de los puntos de muestreo en las parcelas de Amandi.



Nomenclatura: RS1
Provincia: Ourense
Ayuntamiento: A Teixeira
Lugar: A Abeleda
Polígono: 12
Parcela: 345
Unidad experimental: m²
Pendiente: 49 %
Orientación: SW
Altitud: 378-269m
Latitud: 42° 23' 33.70" N
Longitud: 7° 26' 50.49" W
Huso UTM: 29T
Coordenada X: 627.793.86 m
Coordenada Y: 4.694.545.72 m



Nomenclatura: RS2
Provincia: Ourense
Ayuntamiento: Castro Caldelas
Lugar: Alais
Polígono: 104
Parcela: 390
Unidad experimental: 3665 m²
Pendiente: 40 %
Orientación: S
Altitud: 422-407m
Latitud: 42° 23' 11.82" N
Longitud: 7° 26' 0.80" W
Huso UTM: 29T
Coordenada X: 628.942.44 m
Coordenada Y: 4.693.891.65 m



Nomenclatura: RS3
Provincia: Ourense
Ayuntamiento: A Teixeira
Lugar: Cristosende
Polígono: 62
Parcela: 431
Unidad experimental: 1148 m²
Pendiente: 46 %
Orientación: SW
Altitud: 457-449m
Latitud: 42° 23' 5.03" N
Longitud: 7° 29' 29.81" W
Huso UTM: 29T
Coordenada X: 624.167.01 m
Coordenada Y: 4.693.595.90 m

Figura 26. Localización de los puntos de muestreo en las parcelas de Ribeiras do Sil.



Nomenclatura: RM1
Provincia: Lugo
Ayuntamiento: Pantón
Lugar: Ribeiras do Miño
Polígono: 2
Parcela: 527
Unidad experimental: 1020 m²
Pendiente: 44 %
Orientación: SE
Altitud: 391-387m
Latitud: 42° 32' 38.91" N
Longitud: 7° 41' 53.61" W
Huso UTM: 29T
Coordenada X: 606.887.40 m
Coordenada Y: 4.711.015.78 m



Nomenclatura: RM2
Provincia: Lugo
Ayuntamiento: O Saviñao
Lugar: A Cova
Polígono: 156
Parcela: 552
Unidad experimental: 1341 m²
Pendiente: 48 %
Orientación: SW
Altitud: 454-440m
Latitud: 42° 33' 53.62" N
Longitud: 7° 40' 27.88" W
Huso UTM: 29T
Coordenada X : 608.806.70 m
Coordenada Y: 4.713.350.53 m



Nomenclatura: RM3
Provincia: Lugo
Ayuntamiento: O Saviñao
Lugar: Vilanova
Polígono: 155
Parcela: 823
Unidad experimental: 397 m²
Pendiente: 36 %
Orientación: S
Altitud: 346-342m
Latitud: 42° 34' 6.19" N
Longitud: 7° 40' 53.14" W
Huso UTM: 29T
Coordenada X: 608.224.65 m
Coordenada Y: 4.713.729.21 m

Figura 27. Localización de los puntos de muestreo en las parcelas de Ribeiras do Miño.



Nomenclatura: CH1
Provincia: Lugo
Ayuntamiento: Chantada
Lugar: Nogueira
Polígono: 125
Parcela: 342, 343
Unidad experimental: 1741 m²
Pendiente: 57 %
Orientación: NE
Altitud: 270-263m
Latitud: 42° 32' 56.30" N
Longitud: 7° 42' 44.48" W
Huso UTM: 29T
Coordenada X: 605.719.00 m
Coordenada Y: 4.711.534.17 m



Nomenclatura: CH2
Provincia: Lugo
Ayuntamiento: Chantada
Lugar: San Fiz
Polígono: 79
Parcela: 493
Unidad experimental: 1359 m²
Pendiente: 61 %
Orientación: SE
Altitud: 233-227m
Latitud: 42° 36' 24.96" N
Longitud: 7° 43' 12 80" W
Huso UTM: 29T
Coordenada X: 604.975.86 m
Coordenada Y: 4.717.960.53 m



Nomenclatura: CH3
Provincia: Ourense
Ayuntamiento: A Peroxa
Lugar: Carracedo
Polígono: 43
Parcela: 796
Unidad experimental: 272 m²
Pendiente: 40 %
Orientación: SW
Altitud: 325-320m
Latitud: 42° 26' 10.59" N
Longitud: 7° 45' 58.25" W
Huso UTM: 29T
Coordenada X: 601.481.67 m
Coordenada Y: 4.698.954.53 m

Figura 28. Localización de los puntos de muestreo en las parcelas de Chantada.



Nomenclatura: QB1
Provincia: Lugo
Ayuntamiento: Quiroga
Lugar: San Clodio
Polígono: 7
Parcela: 1063
Superficie: 5676 m²
Pendiente: 22 %
Orientación: 4v
Altitud: 249-246m
Latitud: 42° 27' 52.69" N
Longitud: 7° 17' 20.10" W
Huso UTM: 29T
Coordenada X: 640.674.17 m
Coordenada Y: 4.702.784.73 m



Nomenclatura: QB2
Provincia: Lugo
Ayuntamiento: Quiroga
Lugar: As Medas
Polígono: 39
Parcela: 715
Superficie: 2910m²
Pendiente: 5 %
Orientación: 4v
Altitud: 247-245m
Latitud: 42° 27' 57.78" N
Longitud: 7° 15' 55.97" W
Huso UTM: 29T
Coordenada X: 642 592.30 m
Coordenada Y: 4.702.980.88 m



Nomenclatura:QB3
Provincia: Lugo
Ayuntamiento: Quiroga
Lugar: Montefurado
Polígono: 32
Parcela: 74
Superficie: 2247 m²
Pendiente:10 %
Orientación: SW
Altitud: 290-279m
Latitud: 42° 23' 42.06' N
Longitud: 7° 12' 1.17" W
Huso UTM: 29T
Coordenada X: 648.121.61 m
Coordenada Y: 4.695.204.79 m

Figura 29. Localización de los puntos de muestreo en las parcelas de Quiroga-Bibei.

2. PRODUCTOS QUÍMICOS

En todos los casos los reactivos químicos y los disolventes utilizados fueron de calidad y pureza contrastadas, fundamentalmente de las casas Merck (Darmstadt, Alemania), Sigma-Aldrich (ST. Louis, MI, USA), Fluka (Buchs, Suiza), Scharlau (Barcelona, España) o Panreac (Barcelona, España). Los patrones comerciales de compuestos fenólicos fueron adquiridos en Extrasynthese (Genay, Francia), Sarsyntex (Merignac, Francia), Sigma-Aldrich o Fluka; los de compuestos aromáticos en Sigma-Aldrich y Fluka y los de aminoácidos en Sigma-Aldrich (Saint-Quentin Fallavier, Francia). El agua, grado HPLC, se obtuvo a partir de un Sistema Milli-Q de la firma Millipore (Bedford, MI, USA).

3. CARACTERIZACIÓN CLIMÁTICA DE LAS PARCELAS

Para conocer las características climáticas de las parcelas, se instalaron en el punto medio de cada una de ellas, sobre una estaca y aproximadamente a un metro y medio de altura, registradores de temperatura modelo HOBO DATA LOGGERS PRO V2 (Figura 30) que registraron la temperatura ambiente a cada hora durante el período vegetativo de la vid (marzo-septiembre) durante las cuatro campañas que ha durado el estudio.



Figura 30. Registrador Hobo Data Loggers Pro V2.

Así mismo, se han utilizado los datos de pluviometría proporcionados por las estaciones de Meteogalicia (Xunta de Galicia) localizadas en cada una de las cinco subzonas: Millara (RM), San Fiz (CH), Marroxo (AM), San Clodio (QB) y Ponte da Boga (RS).

Con los datos obtenidos se calcularon las temperaturas medias efectivas (Te) y las precipitaciones efectivas (Pe), aquellas correspondientes al período que va del 1 de marzo al 30 de septiembre por ser éste en el que la vid está en situación de vida activa en el caso de la Ribeira Sacra.

Para evaluar los eventuales estrés de temperatura durante el período de crecimiento, seguimos la metodología propuesta por Jones y Davis (2000) contabilizando los días en los que las temperaturas medias diarias superaban los umbrales de 20 °C (días cálidos) y 35 °C (días muy cálidos), considerando una temperatura del orden de 25 °C como óptima para la fotosíntesis de la vid y para su crecimiento y aceptando que períodos prolongados de temperaturas por encima de los 30 °C pueden inducir estrés térmico, enveros prematuros, caída de las bayas, activación de los enzimas y disminución del desarrollo del sabor (Coombe, 1987; Mullins *y col.*, 1992).

CÁLCULO DE LOS ÍNDICES CLIMÁTICOS VITÍCOLAS

Los índices climáticos vitícolas se calculan en base a una serie de valores climáticos homogéneos y normalizados y se utilizan para caracterizar los climas de diferentes regiones vitícolas.

Como quiera que no existe ningún índice de aplicación universal, con los datos climáticos obtenidos y con el fin de realizar una comparación climática entre las cinco subzonas, se calcularon los siguientes índices climáticos: índice climático de Winkler, índice de Huglin e índice del Frío Nocturno.

Índice de Winkler (IW)

Propuesto por Amerine y Winkler en 1944, es un índice térmico que corresponde al número de grados-día y que se establece considerando las temperaturas medias eficaces durante el período activo de vegetación de la vid. Como quiera que la tendencia general para el cálculo de este índice establece

este periodo entre el 1 de abril y el 30 de septiembre, lo hemos calculado siguiendo este criterio; en cualquier caso, y dado que la brotación de la viña en la Ribeira Sacra se produce en el mes de marzo, hemos calculado también este índice teniendo en cuenta esta realidad y considerando como período vegetativo el comprendido entre los meses de marzo y septiembre. Este índice nos da una idea del potencial de una zona vitícola para la producción de vinos de calidad (Hidalgo, 1999), y así, según el valor alcanzado, Amerine y Winkler definen cinco regiones térmicas (Tabla 4).

Tabla 4. Regiones térmicas determinadas por Amerine y Winkler.

Región I Fría	< 1371 °C (GDA)	Aquí obtienen su mejor desarrollo las variedades para vinos secos de primera calidad. Las variedades de gran desarrollo que sostienen una carga pesada, no deben plantarse aquí, ya que no pueden competir por su producción con vides plantadas en sitios más cálidos, con suelos fértiles.
Región II Templada	Entre 1371 y 1649 °C	Los valles pueden producir la mayoría de las clases de vinos comunes de calidad. Los viñedos menos productivos de las laderas no pueden competir con el cultivo de la uva para este tipo de vinos por sus bajos rendimientos, pero sin embargo, pueden producir vinos finos.
Región III Templado Cálida	Entre 1650 y 1926 °C	El clima cálido favorece la producción de uva de alto contenido en azúcar, algunas veces con muy poca acidez, como puede ocurrir en las zonas más cálidas. No se producen vinos secos de máxima calidad, ya que los vinos mejor equilibrados pueden obtenerse en las regiones I y II. Pueden producirse excelentes vinos dulces naturales. En los suelos más fértiles pueden producirse vinos comunes de calidad.
Región IV Cálida	Entre 1927 y 2204 °C	Son posibles los vinos naturales dulces, pero en los años cálidos los frutos de variedades más aceptables tienden a ser de baja acidez. Los vinos blancos comunes y tintos de mesa son satisfactorios si se producen a partir de variedades con acidez alta. Es zona de posible riego.
Región V Muy Cálida	> 2204 °C	Los vinos de mesa blancos y tintos comunes pueden hacerse con variedades de acidez alta. Los vinos para postre pueden ser muy buenos. Es zona de riego.

Índice de Huglin (IH)

El Índice Heliotérmico de Huglin (Huglin, 1978), es un índice clásico que se utiliza para estimar el potencial heliotérmico del medio (IH) a partir de las temperaturas medias y máximas durante el período vegetativo de la vid, con un coeficiente de corrección que tiene en cuenta la variación de la duración media de los días con la latitud, según la fórmula:

$$IH = \sum [k ((T^a \text{ } ^\circ\text{C}_{\text{activa}} - 10) + (T^a \text{ } ^\circ\text{C}_{\text{max}} - 10)) / 2]$$

en la que **Ta** es la Temperatura media diaria, **Tm** la Temperatura máxima diaria y **K** un Factor de corrección que tiene en cuenta los problemas de insolación que aparecen en las latitudes más altas y que varía de 1,02 a 1,06 entre los 40 y 50° de latitud para el Hemisferio Norte. Para Galicia se considera un valor de 1,03.

Tal como hicimos para el índice de Winkler, también en este caso hemos calculado el índice para el período vegetativo de la vid en los dos períodos que indicamos anteriormente, de marzo a septiembre y de abril a septiembre; para su aplicación hemos seguido la clasificación climática propuesta por Jones *y col.* (2012) que modifica la inicialmente descrita por Huglin y que presentamos en la Tabla 5.

Tabla 5. Interpretación de los valores del Índice Heliotérmico (IH).

Clase	Sigla	Intervalo
Demasiado frío	IH ₀	< 1200
Muy frío	IH ₁	1200 - 1500
Frío	IH ₂	1500 - 1800
Templado	IH ₃	1800 - 2100
Templado cálido	IH ₄	2100 - 2400
Cálido	IH ₅	2400 - 2700
Muy cálido	IH ₆	2700 - 3000
Demasiado cálido	IH ₇	> 3000

Índice del frío nocturno (IF)

Este índice, propuesto por Tonietto en 1999, es un índice de tipo nictotérmico que nos informa de las condiciones térmicas relativas al frío nocturno durante el período de maduración de la uva, para lo que tiene en cuenta la media de las temperaturas mínimas nocturnas en el mes de septiembre (Tabla 6).

Tabla 6. Interpretación de los valores del índice de frío nocturno.

Clase	Sigla	Intervalo (°C)
Noches cálidas	IF1	> 18
Noches templadas	IF2	> 14 ≤ 18
Noches frías	IF3	> 12 ≤ 14
Noches muy frías	IF4	≤ 12

De acuerdo con Kliewer y Torres (1972), la amplitud térmica diaria durante la fase de maduración de las uvas, es un factor de calidad que resulta determinante para la calidad de las vendimias al condicionar la síntesis de metabolitos secundarios como los polifenoles y aromas, de gran importancia para el color y los aromas del vino, y determina, por tanto, el potencial de las uvas para la elaboración de tintos de crianza.

4. FENOLOGÍA

La fecha de inicio de los controles fenológicos se fijó en función de la temperatura media de los días del mes de Marzo, en el momento en que ésta empieza a superar los 10° C, limitando las observaciones a los estados fenológicos seleccionados para nuestro estudio por su interés: brotación, floración, envero y maduración. Para cada una de las 15 parcelas, se elaboró una ficha técnica en la que junto a las características más importantes para su localización e identificación (situación, fecha, altitud, orientación,

coordinadas,...) se recogen los datos fenológicos de las 10 plantas seleccionadas por parcela.

En primer lugar, procedimos al recuento de la carga de poda (número de yemas totales) y al del número de yemas en cada uno de los diferentes estados fenológicos (punta verde para la brotación, floración, envero y maduración). Así, mediante el análisis estadístico y utilizando el programa Excel, obtuvimos para cada cepa el porcentaje de yemas de cada fase fenológica con respecto al total de yemas de la cepa.

El inicio de la brotación se fija en el momento en el que el 50 % de las yemas totales están en la etapa de punta verde; del mismo modo, la fecha de la floración se fija en el momento en que el 50 % de las yemas están en el estado de floración plena. Desde primeros de Julio, y cada 2 o 3 días, se realizan observaciones para fijar la fecha exacta del envero, anotando para cada cepa el día en el que las bayas comenzaban a colorearse. Como momento de la maduración se ha considerado el de la maduración tecnológica o comercial, fijado en función del grado de alcohol probable y la acidez total del mosto.

5. ANÁLISIS DE SUELOS

Con el objetivo de conocer las diferencias entre los suelos de las cinco subzonas, en el primer año de estudio –y para cada parcela- se recogieron muestras de forma aleatoria a lo largo de la parcela con la ayuda de una sonda Edelman, tanto de la capa arable (0-30 cm de profundidad) como del subsuelo (30-60 cm), mezclándose luego por un lado todos los suelos y por otro todos los subsuelos de cada parcela. De esta forma, obtuvimos dos muestras representativas de cada una de las 15 parcelas objeto de estudio (una de suelo y otra de subsuelo) que se secaron al aire, se tamizaron (<2 mm), se recogieron las fracciones finas (partículas de Ø inferior a 2 mm) y se enviaron a la Estación Fitopatológica do Areeiro (Excma. Deputación Provincial de Pontevedra) donde se determinó la textura mediante análisis gravimétrico, el pH, la materia orgánica, los cationes del complejo de cambio (calcio, potasio y magnesio), el aluminio de cambio, la capacidad de intercambio catiónico efectiva y el fósforo asimilable.

Análisis granulométrico

Mediante la aplicación del método de la pipeta Robinson (Gutián y Carballas, 1976), se obtuvo la distribución porcentual de las partículas individuales de los suelos según su tamaño, y a partir de esta distribución se pudo deducir su textura utilizando los criterios establecidos por el Departamento de Agricultura de los Estados Unidos (USDA).

Determinación del pH

Siguiendo el procedimiento descrito por Gutián y Carballas (1976), se midió el pH en agua y en KCl 0,1 N en 10 g de los suelos, con una relación suelo-disolución 1:2,5 (p:v) y utilizando un pHmetro Crison, modelo 2002.

Materia orgánica total

Para su determinación se utilizó el método de Schulte y Hopkins (1996). Se estima a partir de la pérdida de peso por calcinación de 5 g de suelo (previamente calentado a 105 °C) que se introducen en un horno de mufla, manteniendo la temperatura a 360 °C durante 3 horas. El porcentaje de materia orgánica (en g/100 g de suelo seco) se calculó multiplicando el valor del carbono total por el factor 1,724 de Van Bemmelen en el caso de que el contenido de carbono sea inferior a 5,8 %, y por 2 si es mayor.

Cationes del complejo de cambio

Se determinaron por el método de Peech *y col.* (1947), desplazando los cationes del complejo de cambio con una disolución no tamponada de NH_4Cl 1M. Para ello, se pesaron 5 g de suelo y se pusieron en contacto con 50 mL de la disolución desplazante. Tras una agitación de 10 minutos en agitador rotativo a 100 rpm se deja reposar 24 horas y se filtra.

El calcio y el magnesio se determinaron por espectrofotometría de absorción atómica, añadiendo LaCl_3 al 0,5 % en el extracto final para evitar interferencias de tipo iónico, y el potasio por espectrofotometría de emisión de llama, en un Espectrofotómetro de Absorción Atómica Varian 220 FS. Los resultados se expresan en $\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$.

Aluminio de cambio

Se determinó la acidez de cambio (Al^{3+} , H^+) mediante su desplazamiento de las posiciones de cambio por K^+ (McLean, 1965). Para ello se prepara una suspensión de 10 g de suelo y 100 mL de KCl 1 M, se agita durante 30 minutos a 100 rpm y se filtra. Una alícuota de 10 mL se valora con NaOH 0,1 M, utilizando fenolftaleína al 1% como indicador. El NaOH se valoró con HCl , utilizando naranja de metilo como indicador (Thomas, 1982). Los resultados se expresan en $\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$.

Capacidad de intercambio catiónico efectiva (CICE)

Se estima a partir de la suma de la concentración de los cationes del complejo de cambio y del aluminio de cambio, expresados todos en $\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$, siguiendo el método propuesto por Kamprath (1970).

Fósforo asimilable

Para cuantificar la fracción de fósforo disponible para las plantas seguimos el procedimiento de Olsen y Dean (1965) basado en la extracción con un agente alcalino (CO_3HNa 0,5 M). El fósforo se determinó por valoración colorimétrica, en un Espectrofotómetro Cecil CE 2021, del complejo azul formado por reducción del fosfomolibdato con ácido ascórbico. Los resultados se expresan en mg/kg de suelo.

6. ANÁLISIS QUÍMICO DEL MOSTO

Semanalmente, y desde el inicio del envero hasta la vendimia, se realizó el seguimiento de la maduración de las bayas. Para ello, y con el objetivo de garantizar la homogeneidad de las muestras, en cada parcela fueron recogidas un total de 100-120 bayas (10-12 bayas por planta), de forma aleatoria en el tercio superior, medio e inferior de cada racimo. Una vez recogidas las bayas, se transportaron refrigeradas en neveras portátiles al laboratorio del Consello Regulador de la Ribeira Sacra donde, una vez que alcanzaron la temperatura ambiente (pasados unos 30 min), se pesaron, se estrujaron manualmente y se procedió a la medición de los parámetros químicos de interés.

El pH se determinó con un pH-metro modelo Crison micro pH 2002 provisto de una sonda de temperatura y previamente calibrado con soluciones tampón de pH 4,01 y 7,01. **La acidez total** se evaluó mediante valoración en bureta con NaOH 0,1 N y empleando azul de bromotimol como indicador. Para ello, a 20 mL del mosto provisto de unas gotas del indicador, se le añade desde la bureta, gota a gota y con agitación continua, la solución de NaOH hasta alcanzar el punto de equivalencia, que se produce en el momento en que el indicador vira su color a verde azulado; se observa el volumen de NaOH consumido y, con ayuda de una tabla de equivalencia, se obtiene la acidez del mosto expresada como g/L de ácido tartárico, el ácido mayoritario en el mosto.

El grado alcohólico probable se obtuvo empleando un refractómetro Atago ATC1-E. Este instrumento proporciona el grado Brix de la muestra, lo que permite calcular el grado alcohólico probable mediante la aplicación de la tabla de conversión para la determinación de sólidos solubles del Instituto Nacional de Viticultura (art. 21 de la Resolución N°C. 1/2004 del Instituto de Viticultura B.O 4/2/2004). En esta tabla podemos observar la equivalencia entre este parámetro y los g/L o g/kg de azúcar probable, lo que nos da una aproximación al grado alcohólico, ya que 17 gramos de azúcar proporcionan un 1% (v/v) de alcohol.

7. ANÁLISIS BIOQUÍMICO DE UVAS Y MOSTOS

En el momento de la maduración, se recogen 10-12 racimos por parcela y se transportan en nevera portátil hasta los laboratorios de la Misión Biológica de Galicia (CSIC) donde se despalillan manualmente, separándose unas 100 uvas por parcela que se guardan en congelador a -20 °C hasta el momento del análisis de compuestos fenólicos y aminoácidos; el resto de las uvas se trituran con un procesador de alimentos (unos 7 segundos), se filtran a través de una malla para eliminar pieles, pepitas y pulpa y se guardan a -20 °C hasta el momento de analizar su composición aromática. Todos los análisis se realizaron por triplicado.

ANÁLISIS DE COMPUESTOS FENÓLICOS

Extracción de antocianos

Para la extracción de antocianos seguimos el método propuesto por Pomar *y col.* (2005) con algunas modificaciones. Las pieles de las uvas previamente congeladas (1 g de muestra, peso fresco) se separaron manualmente del resto de la baya y se extrajeron con 50 mL de ácido fórmico al 2 % en metanol durante 15 minutos en obscuridad y en agitación en un baño de agua de Grant Instruments (Cambridge, UK). Este proceso se repitió hasta la desaparición del color en las pieles (unas 4-5 veces) y los extractos así obtenidos se mezclaron, se concentraron a sequedad a vacío en un rotavapor Büchi (Flawil, Suiza), y se redisolviéron en 3 mL de ácido fórmico al 2% en metanol, quedando ya preparados para su separación cromatográfica en HPLC-DAD.

Extracción de derivados fenólicos no antociánicos

Para la extracción de la fracción fenólica no antociánica (derivados hidroxicinámicos, estilbenos, flavan-3-oles y flavonoles), seguimos la metodología propuesta por Nixdorf y Hermosín-Gutiérrez (2010) en la que hemos introducido algunas modificaciones; para ello, partimos de los extractos obtenidos previamente para la extracción de los antocianos, que una vez concentrados a sequedad en rotavapor, se redisuelven en 3 mL de HCl 0,1 M y se pasan a través de un cartucho OASIS MCX Plus de Waters (Milford, MA, USA) previamente acondicionado con 5 mL de metanol y 5 mL de agua; se seca el cartucho haciendo pasar una corriente de nitrógeno, se lava con 5 mL de HCl 0,1 M y 5 mL de agua, y se vuelve a secar pasando nitrógeno. En estas condiciones los antocianos quedan retenidos en el cartucho. Finalmente, la fracción no antociánica se eluye con metanol (3 x 5 mL), se concentra en rotavapor Büchi a sequedad y se redisuelve en 1 mL de metanol para su posterior análisis en HPLC. Con el objetivo de evitar posibles pérdidas de compuestos fenólicos en el proceso de extracción en fase sólida, las fases de lavado se recogen, se concentran en rotavapor Büchi a sequedad y se redisuelven en 1 mL de metanol para su posterior análisis en HPLC.

Análisis cromatográfico de los antocianos

La separación e identificación de los antocianos se llevó a cabo aplicando la metodología puesta a punto en la Misión Biológica de Galicia-CSIC (Pomar *y col.*, 2005). Los análisis cromatográficos se desarrollaron en un cromatógrafo de HPLC Waters equipado con un módulo de separaciones modelo 2690 y un detector de diodos (DAD) modelo 996. La columna empleada fue una C18 KromaPhase 100 (250 mm x 4 mm D.I., 4 μ de tamaño de partícula) de Scharlau, que se protegió con una precolumna C18 Nova Pack de Waters. La temperatura del horno se fijó en 30 °C, el flujo fue de 1 mL/min y la fase móvil una mezcla de acetronitrilo/ácido fórmico/agua (45:10:45, v/v/v) como solvente A y ácido fórmico al 10 % como solvente B. El gradiente utilizado se muestra en la Tabla 7.

Tabla 7. Gradiente de separación de antocianos en HPLC.

	Tiempo	Flujo	%A	%B	Curva
1		1.00	25.0	75.0	
2	15.00	1.00	35.0	65.0	7
3	20.00	1.00	50.0	50.0	8
4	25.00	1.00	55.0	45.0	8
5	40.00	1.00	65.0	35.0	6
6	45.00	1.00	25.0	75.0	6

Previamente a su inyección en el cromatógrafo, los extractos se pasaron por un filtro Millex-HV de 0,45 μ (Millipore), utilizándose un volumen de inyección de 10 μ L. Los cromatogramas se adquirieron a 313 y 546 nm y los espectros de DAD fueron registrados entre 270 y 600 nm. La identificación de los antocianos se realizó en base a los tiempos de retención (se sabe que el orden de elución está en función de la polaridad), sus propiedades espectrales en DAD y en espectroscopía UV-visible, por comparación con datos bibliográficos y, cuando ello fue posible, por comparación cromatográfica y espectrofotométrica frente a patrones comerciales.

Análisis cromatográfico de la fracción fenólica no antociánica

Para la separación e identificación de los derivados hidroxicinámicos, estilbenos, flavan-3-oles y flavonoles, seguimos el método propuesto por Masa *y col.* (2007) para uvas de cultivares blancos de vid. El equipo de HPLC-DAD y la columna fueron los mismos utilizados para el análisis de antocianos y descritos en el apartado anterior; la temperatura del horno se fijó –como para antocianos- en 30 °C, el flujo fue de 0,8 mL/min y la fase móvil consistió en una mezcla de acetonitrilo/ácido acético/agua (35:2:63, v/v/v) como solvente A y ácido acético al 2 % como solvente B. El gradiente utilizado se presenta en la Tabla 8.

Tabla 8. Gradiente de separación de compuestos no antociánicos.

	Tiempo	Flujo	%A	%B	Curva
1		0.80	25.0	75.0	
2	10.00	0.80	30.0	70.0	6
3	25.00	0.80	40.0	60.0	6
4	30.00	0.80	50.0	50.0	6
5	40.00	0.80	60.0	40.0	6
6	50.00	0.80	65.0	35.0	6
7	60.00	0.80	75.0	25.0	6
8	65.00	0.80	100.0	0.0	6
9	70.00	0.80	25.0	75.0	6

Los extractos se pasaron por un filtro Millex-HV de 0,45 µ (Millipore) y el volumen de inyección fue de 10 µL. Los cromatogramas se adquirieron a 280, 305, 320 y 356 nm y los espectros de DAD fueron registrados entre 240 y 460 nm. La identificación de los distintos derivados fenólicos se realizó en base a sus tiempos de retención, sus espectros UV-vis en DAD, por comparación con datos bibliográficos y, cuando fue posible, por comparación frente a patrones comerciales.

Análisis de datos y cuantificación de los compuestos fenólicos

Los datos fueron procesados mediante el software Empower de Waters, y las representaciones gráficas de los cromatogramas y espectros fueron realizadas con el software Sigmaplot 11.0 para Windows de SPSS (Chicago, IL, USA).

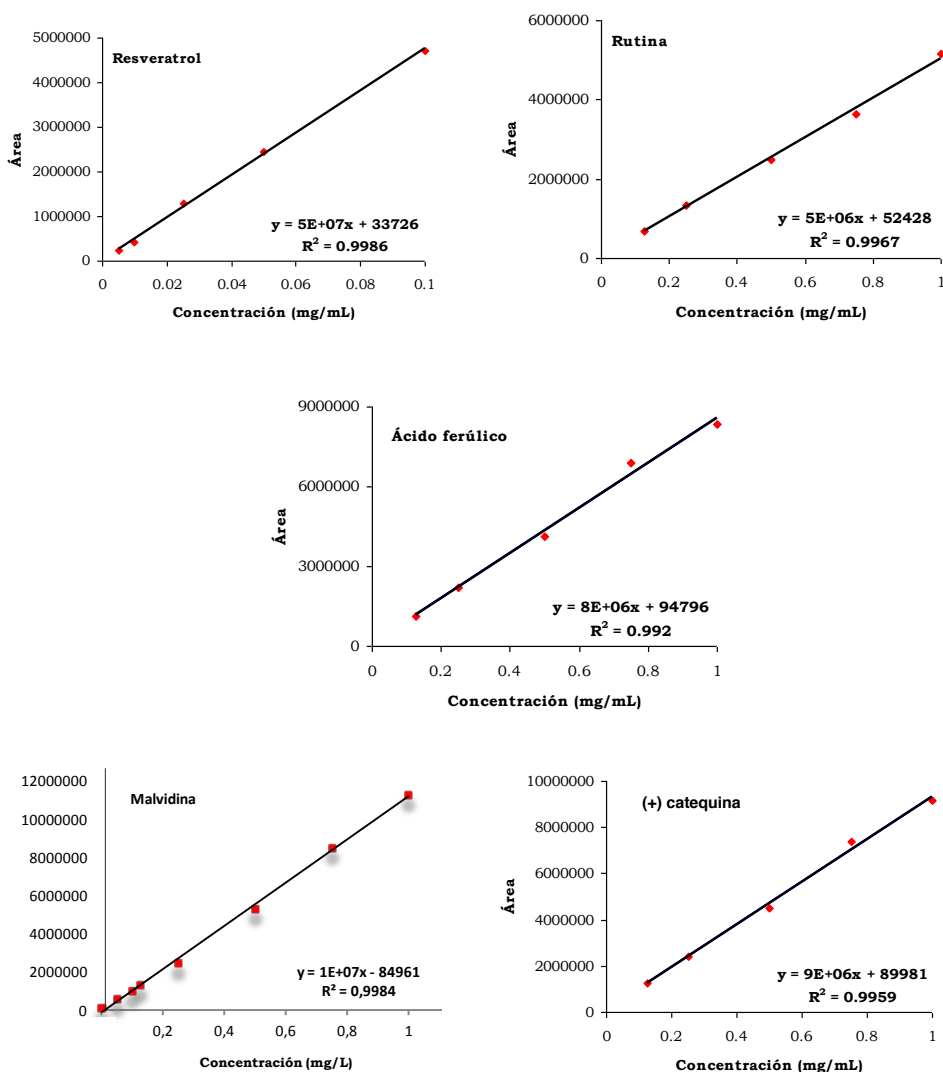


Figura 31. Rectas de regresión empleadas en la cuantificación de compuestos fenólicos.

Para la cuantificación de los distintos derivados fenólicos (Figura 31) utilizamos el método del patrón externo, en el que soluciones de una muestra patrón de concentraciones conocidas se analizan separadamente de la muestra desconocida y en idénticas condiciones, considerando luego la relación existente entre área y concentración (kg/L). Así, hemos utilizado el malvidin-3-O-glucósido para la cuantificación de los antocianos, el ácido ferúlico para la cuantificación de los derivados hidroxicinámicos, el quercetin-3-O-rutinósido para la cuantificación de los flavonoles, el resveratrol para la cuantificación de los estilbenos y la (+)-catequina para la de los flavan-3-oles. En la Figura 31 se presentan las curvas de calibrado correspondientes a cada uno de estos patrones, pudiéndose observar que en todos los casos su coeficiente de correlación lineal superó el valor de 0,99 y, por tanto, la existencia de una elevada correlación entre el valor de la absorbancia y el área del pico.

ANÁLISIS DE COMPUESTOS AROMÁTICOS

Extracción de compuestos volátiles

Para la extracción de compuestos volátiles libres y ligados en mosto se empleó el método descrito por Oliveira *y col.* (2008 a,b). Los mostos obtenidos como se explicó en el apartado 7 de material y métodos, se dejan descongelar lentamente y, una vez descongelados, se centrifugan en una centrífuga Hettich Universal 320-R (Germany) a 4.000 r.p.m. (1.073 g) y a 4°C durante 20 minutos, se filtran por lana de vidrio para eliminar las partículas más finas y se recogen 75 mL de mosto. Con el objetivo de calcular las concentraciones de los distintos compuestos analizados, a cada muestra, se le añade una solución en etanol de 4-nonanol (Merck) como patrón interno de modo que obtengamos una concentración de este compuesto en mosto de 35 µg/L, cuantificándose luego los compuestos aislados como equivalentes de este patrón. Una vez preparado el mosto, se hace pasar la muestra por un cartucho polimérico de extracción en fase sólida Lichrolut EN de 1g previamente acondicionado con 10 mL de diclorometano, 5 mL de metanol y 10 mL de etanol al 10 % (v/v) a un flujo constante de 5 mL/min. Una vez ha pasado el mosto a través del cartucho, se lava con 10 mL de agua para eliminar restos de azúcar y se

procede a la elución de los compuestos en dos fracciones. La primera fracción se corresponde con los aromas en su forma libre, y se obtiene eluyendo con 5 mL de una mezcla de pentano/diclorometano (2:1, v:v) y concentrando luego a 200 μ L bajo un suave flujo de nitrógeno. Los compuestos glicosilados se obtendrán en una segunda fracción eluída con 7 mL de acetato de etilo que se concentra en rotavapor Büchi, se redisuelve en 2 mL de acetato de etilo y se concentra a sequedad nuevamente bajo corriente de nitrógeno; el residuo así obtenido se disuelve en 100 μ L de tampón citrato-fosfato 0.1 N, pH 5. Se añaden entonces 200 μ L de una solución del enzima AR2000 (Gist-Brocades. Seclin, Francia) de 70 mg/mL y se incuba la muestra a 40 °C durante 14 horas para liberar las agliconas. Se introducen luego las muestras en un baño de hielo para detener la hidrólisis y se procede a la extracción de los derivados glicosilados con pentano/diclorometano 2:1 (x 5), añadiendo previamente 10 μ L de 4-nonanol. El extracto final se concentra nuevamente a 200 μ L y se emplea para el análisis cromatográfico.

Análisis cromatográfico de los compuestos aromáticos

Para la separación cromatográfica de los compuestos volátiles, se ha empleado un cromatógrafo de gases Agilent 6890N GC acoplado a un espectrómetro de masas con analizador de cuadrupolo 5975C MS, una columna capilar de polietilenglicol HP-Innowax (60 m X 0,25 e.f. X 0,25 D.I) y He (99,999 %) con un flujo constante de 1 ml/min como gas portador. La inyección de los extractos (3 μ L) se llevó a cabo en modo Split con relación 1:1 en un inyector Split/splitless a 250 °C. El horno cromatográfico se programó de la siguiente manera: una temperatura inicial de 50 °C constante durante dos minutos, a continuación un gradiente de 3 °C/min hasta 220 °C y de 5 °C/min hasta 250 °C, manteniendo esta temperatura final constante durante 10 minutos. La línea de transferencia se mantuvo a 280 °C, mientras que la temperatura de la fuente de ionización y del cuadrupolo se fijaron en 230 °C y 150 °C, respectivamente; el voltaje del multiplicador se optimizó en 1.259 V. Los cromatogramas en *full scan* se registraron en un rango comprendido entre 30 y 550 unidades de m/z.

Identificación y cuantificación de los compuestos volátiles

Como paso previo a la inyección de nuestros extractos en el sistema cromatográfico, se inyectaron patrones comerciales de los compuestos volátiles más representativos de los mostos; para ello, a partir de disoluciones standard de patrones puros se prepararon distintas diluciones que se inyectaron en el cromatógrafo para obtener sus correspondientes tiempos de retención y espectros de masas. Posteriormente, se inyectaron los extractos procedentes de los mostos para identificar los compuestos volátiles presentes en el mosto. Para llevar a cabo el tratamiento de los cromatogramas, se empleó el software libre para espectrometría de gases-masas denominado WSearch32 (www.wsearch.com.au/wsearch32/wsearch32.htm) y la biblioteca de espectros de masas NIST 2.0. La cuantificación de la concentración de los compuestos en mosto, se llevó a cabo empleando el método de estándar interno, empleando en este caso el 4-nonanol.

ANÁLISIS DE COMPUESTOS AMINOACÍDICOS

Extracción de compuestos aminoacídicos

La extracción de aminoácidos se realizó en los laboratorios del Instituto Tecnológico Agroalimentario de Extremadura (INTAEX) en Badajoz siguiendo el método descrito por Valdés (2011). Para analizar el potencial aminoacídico de la variedad *Mencia* en el momento de la vendimia, las uvas recogidas tal como se explicó en el apartado 7 de esta sección, se descongelaron, se estrujaron manualmente y se dejaron macerar unos 15 minutos. A continuación la mezcla obtenida se paso por una malla, se recogieron los mostos y se mantuvieron congelados hasta el momento de su procesado. Una vez descongelados se centrifugaron en una centrifuga Jouan A14 durante 5 minutos a 14.000 rpm. Posteriormente, se procedió a la desproteización de la muestra, para lo cual a 1 ml de muestra centrifugada se le añaden 25 µL de ácido sulfosalicílico, se dejan a 4 °C durante una hora, y se centrifugan de nuevo en las mismas condiciones indicadas anteriormente; el sobrenadante recogido se filtra a través de un filtro Millex de 22 µm quedando ya preparado para su separación cromatográfica.

Análisis cromatográfico de los compuestos aminoácidos

Los extractos desproteinizados fueron inyectados en un cromatógrafo (HPLC) de intercambio catiónico Midas Biochrom-30 (Biochrom Ltd, Cambridge Science Park, Reino Unido) con derivatización postcolumna con ninhidrina y detección fotométrica, a 440 nm para la prolina y la hidroxiprolina, y a 570 nm para el resto de los aminoácidos. Como tampón de carga se empleó el solvente Ultra Clean. La separación de los aminoácidos a lo largo de la columna se obtiene utilizando una sucesión de seis tampones de citrato de litio con pH creciente (2,80 a 3,55), una fuerza iónica creciente (0,2 a 1,65 M) y un gradiente de temperatura creciente (33-75 °C) con un flujo de 25 ml/h. Los aminoácidos son derivatizados al reaccionar con la ninhidrina a una temperatura de 135 °C, y se detectan simultáneamente en las dos longitudes de onda mencionadas anteriormente (440 y 570 nm). El patrón de calibración se preparó usando la solución estándar de aminoácidos ácidos y neutros A6407 (Sigma) y la A6282 (Sigma) de aminoácidos básicos.

Cuantificación de los compuestos aminoácidos

Para calcular la concentración de los aminoácidos, se inyectaron -junto con las muestras- patrones comerciales de concentraciones conocidas, obteniendo las correspondientes rectas de regresión lineal (algunas de estas rectas se muestran en el Anexo I). Los análisis se realizaron por triplicado. A partir de los datos de concentración se han calculado los siguientes parámetros:

TAC “Total Amino acids Content” (contenido total de aminoácidos):

$$\sum (\text{aa, mg/L})$$

TAN “Total Amino acids Nitrogen” (contenido nitrogenado total):

$$\sum [(\text{aa, mg/L}) \times (\text{n}^\circ \text{ de N}_2 \text{ aa}) \times (\text{PM N}_2)] / \text{PM aa}$$

YAN “Yeast Assimilable Nitrogen” (nitrógeno fácilmente asimilable):

$$\text{TAN} - [(\text{PRO, mg/L}) \times (\text{n}^\circ \text{ de N}_2 \text{ PRO}) \times (\text{PM N}_2)] / \text{PM PRO}$$

TAS “Total Amino acid Sulfur” (contenido total de aa azufrados):

$$[(\text{CYS, mg/L}) \times (\text{n}^\circ \text{ de N}_2 \text{ CYS}) \times (\text{PM N}_2)] / \text{PM CYS} + [(\text{MET, mg/L}) \times (\text{n}^\circ \text{ de N}_2 \text{ MET}) \times (\text{PM N}_2)] / \text{PM MET}$$

aa: aminoácidos, **PM:** peso molecular, **PRO:** prolina, **CYS:** cisteína, **MET:** metionina

9. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Todos los resultados obtenidos fueron tratados estadísticamente usando el software Xlstat-Pro 2011 de Addinsoft y el Excell de Microsoft.

Como primera aproximación, se llevaron a cabo estudios de correlación entre los distintos componentes químicos y bioquímicos analizados y aquellos parámetros ambientales que “*a priori*” podrían ejercer algún efecto sobre alguno de ellos. Posteriormente se llevó a cabo el análisis de varianza (ANOVA) para los parámetros bioquímicos objeto de estudio considerando un nivel de significación $p > 0,05$, con el objetivo de identificar la variabilidad de los distintos compuestos y conocer en que modo pueden ser relacionados con los distintos factores ambientales. Ya por último, y con el objetivo de observar si es posible establecer diferencias entre subzonas a partir de los distintos compuestos analizados, hemos realizado los correspondientes Análisis de Componentes Principales (ACP).



RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Dada la complejidad del trabajo desarrollado, que abarca aspectos muy diversos, hemos considerado oportuno abordar la exposición y discusión de los resultados de la tesis en dos grandes apartados diferenciados. En un primer apartado, de carácter más descriptivo, se analizarán y discutirán aquellos datos que nos han permitido caracterizar el clima y los suelos de la Ribeira Sacra; así mismo, se discutirán los resultados obtenidos para el estudio fenológico de la variedad *Mencía*. Un segundo apartado considerará los resultados correspondientes a la composición química y bioquímica de los mostos en la vendimia de cada subzona y para cada una de las campañas objeto de estudio, y en el trataremos de establecer en qué medida influye el *terroir* sobre los parámetros químicos clásicos analizados en los mostos y sobre su composición fenólica, aromática y aminoacídica.

1. CARACTERIZACIÓN CLIMÁTICO-EDAFOLÓGICA DE LA RIBEIRA SACRA Y FENOLOGÍA DE LA VARIEDAD MENCÍA

Cualquier aproximación al estudio del *terroir* –y de su influencia sobre un determinado cultivo- obliga ineludiblemente a ahondar en el conocimiento del clima local o regional y en el de sus suelos. Por lo general, para la caracterización climática de un determinado lugar, se tienen en cuenta las condiciones meteorológicas de la zona, consideradas en sus valores medios y a lo largo de un período temporal suficientemente amplio, un aspecto que se ha visto limitado en nuestro caso a las cuatro campañas durante las que se ha desarrollado nuestro estudio. Con el objetivo de completarlo y poder comparar nuestro estudio con una caracterización climática más amplia, hemos hecho uso de los datos proporcionados por las estaciones de Meteogalicia (Tabla 9), por más que su representatividad –de forma particular en el caso de la de Marroxo- para las zonas vitícolas que abarca cada una de ellas, sea escasa.

Tabla 9. Estaciones meteorológicas de Meteogalicia utilizadas.

Estación Subzona	Marroxo (Amandi)	P. da Boga (R.do Sil)	A Millara (R. do Miño)	San Fiz (Chantada)	San Clodio (Quiroga-Bibeí)
Altitud (m)	645	469	340	391	257
Latitud	7 30 1.2874	7 25 49.9971	7 42 12.4675	7 43 0.8167	7 17 8.6885
Longitud	42 28 27.8077	42 23 19.5374	42 32 11.6367	42 36 56.2691	42 27 51.4914

De este modo, hemos tratado de caracterizar el clima de la Ribeira Sacra a nivel mesoclimático mediante un estudio de diez años para comparar luego los resultados obtenidos con aquellos proporcionados para el período 2009-2012 por nuestras estaciones (Hobos) situadas en las parcelas de estudio y que caracterizan el clima microclimático de las laderas de la D.O. Debemos hacer constar aquí que –por lo que a los datos de precipitaciones se refiere– la inexistencia de series de valores suficientemente amplias y completas ha supuesto un serio impedimento en este objetivo, que se ha visto limitado al estudio de la temperatura en el período 2003-2012; analizaremos los datos de precipitación al estudiar el clima de las 4 campañas objeto de nuestro estudio.

CLIMA

TEMPERATURA

Caracterización climática del período 2003-2012

Los datos obtenidos de las 5 estaciones agrometeorológicas operativas en la Ribeira Sacra (Tabla 10), nos indican que la temperatura media anual oscila entre 12,2 y 13,6 °C (el valor promedio para los 10 años es de 12,7 °C), mientras que la temperatura efectiva (media correspondiente a los meses en que la vid está en actividad) oscila entre 14,9 y 16,5 °C (alrededor de 15,8 °C en promedio para todo el período).

Tabla 10. Temperaturas medias período 2003/12.

Meses	Tªmedia	Tªmin	Tªmax
E	6,21	4,40	7,90
F	6,68	4,15	9,44
M	9,64	8,25	11,70
Ab	11,47	9,04	14,83
My	14,47	13,18	16,28
Jn	18,16	16,26	20,55
Jl	19,19	18,40	21,05
A	19,75	18,32	22,55
S	17,79	16,12	19,06
O	13,61	11,35	15,26
N	8,88	7,10	11,90
D	6,11	4,95	8,12
Tma	12,66	12,17	13,57
Te	15,78	14,87	16,54

Como se puede ver, los valores más bajos corresponden a los meses de diciembre (6,1 °C), enero (6,2 °C) y febrero (6,7 °C), lo que garantiza que el número de días en que la temperatura media diaria está por debajo de 10 °C supere ampliamente los 60 días consecutivos necesarios para que el cultivo de la vid se desarrolle con normalidad.

Normalmente las temperaturas medias empiezan a remontar a partir de febrero para superar el umbral de 10 °C correspondiente al Umbral de Crecimiento Aparente o Punto Cero de Vegetación para la vid, PCV (Moncur *y col.*, 1989; Oliveira, 1998; Nendel, 2010), en la primera semana del mes de marzo (Tabla 11). Durante el mes de abril (Figura 32) es bastante frecuente que se produzca una caída de las temperaturas (que puede ser bastante acusada algunos años como ocurrió en 2008 y 2009), que después se recuperan con rapidez mostrando un crecimiento prácticamente lineal hasta el mes de junio).

Tabla 11. Fechas en la que la temperatura media supera los 10 °C por primera vez y de forma sostenida.

Año	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
Tm>10°C	2-mar	1-mar	9-mar	8-mar	28-feb	27-feb	7-mar	8-mar	26-feb	8-mar
Tm>10°C sostenida	14-mar	13-abr	31-mar	26-mar	22-mar	24-mar	14-abr	31-mar	21-mar	3-mar

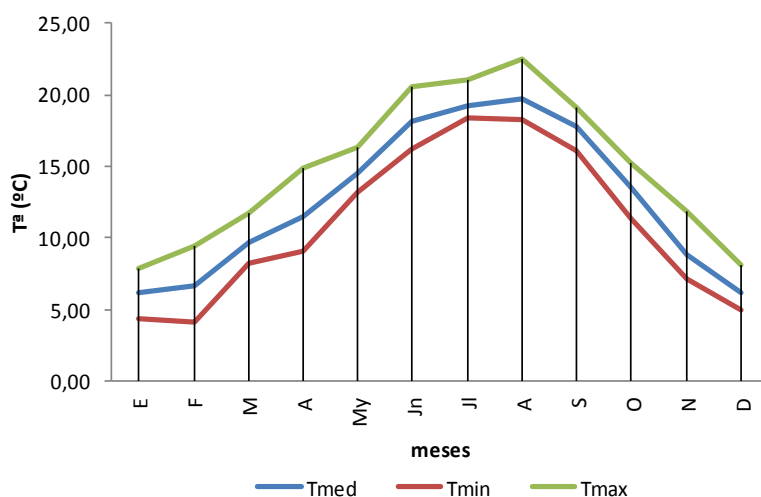


Figura 32. Evolución de las temperaturas medias durante el período 2003-2012

Las temperaturas medias suelen alcanzar el umbral de los 15 °C que algunos autores (Winkler *y col.*, 1974; Heinze, 1977) consideran como la referencia para la floración, en la segunda quincena de abril, con tiempo suficiente para que esa fase se produzca con normalidad en la mayoría de las campañas vitícolas, ya que esa fase suele ocurrir en la Ribeira Sacra (Tabla 12) en la segunda quincena de mayo (Pereira *y col.*, 2006; Queijeiro *y col.*, 2005).

Tabla 12. Fechas en la que la temperatura media supera los 15 °C por primera vez y de forma sostenida.

Año	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
Tm>15 °C	18-may	24-abr	28-abr	25-abr	16-abr	24-abr	22-abr	24-abr	17-abr	8-may
Tm>15 °C sostenida	22-may	19-may	27-may	16-may	6-jun	10-jun	29-may	22-may	13-may	13-may

En cualquier caso hay que tener en cuenta que la fecha en que se alcanza ese umbral de temperatura varía notablemente de unos años a otros y también, que hay diferencias entre zonas que comentaremos posteriormente; en la Tabla 13, se puede apreciar que la temperatura media diaria puede superar los 18 °C a partir del 22 de abril aunque lo normal es que se alcance ese umbral en fechas posteriores, manteniéndose por encima de ese valor a partir de mediados de junio (Figura 32, página 101).

Tabla 13. Fechas en la que la temperatura media supera los 18 °C por primera vez y de forma sostenida.

Año	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
Tm>18°C	2-jun	25-abr	28-abr	15-may	22-abr	25-abr	6-may	26-abr	12-may	9-may
Tm>18 °C sostenida	21-jun	4-jun	8-jun	3-jun	7-jul	23-jun	16-jun	25-may	24-jun	31-may

La subida prácticamente lineal de la temperatura se mantiene hasta el mes de junio y aunque todavía sigue aumentando hasta mediados del mes de agosto, la progresión ya es más lenta. Los valores máximos (para las medias mensuales) oscilan entre 18,3 y 22,5 °C, siendo el promedio para todas las estaciones y campañas disponibles de 19,75 °C. Esos valores son suficientes para que la maduración de las bayas se produzca con normalidad, si atendemos al criterio de que la maduración despegue cuando la temperatura

media diaria supera los 18 °C y alcanza su óptimo en el rango de temperatura que va de 20 a 22 °C (Gladstones, 1992; Martínez de Toda, 2004).

A partir de mediados de agosto las temperaturas empiezan a decaer, primero lentamente y luego (a partir de mediados de septiembre) con más rapidez; en cualquier caso, suelen mantenerse por encima del umbral de los 15 °C hasta la última semana de septiembre y, de hecho, la mayoría de los años las medias diarias no bajan de los 15 °C hasta mediados de octubre y se mantienen por encima de los 10 °C correspondientes al punto cero de vegetación para la vid hasta la primera quincena de noviembre, dando tiempo así a que las plantas recuperen sus reservas tras la vendimia.

Frío y Heladas

La vid necesita pasar por un período de frío invernal que resulta imprescindible –entre otros procesos- para la maduración de las yemas que brotarán en la primavera siguiente. En algunos tratados se cuantifica esa necesidad de frío diciendo que se precisan al menos 60 días consecutivos en que la temperatura media diaria se mantenga por debajo de los 10 °C; sea como fuere, hay bastantes zonas vitícolas (es el caso de la DO Rías Baixas) en las que no se cumple esa exigencia sin que por ello aparezcan problemas con la brotación. En cualquier caso, este no es el problema de la Ribeira Sacra ya que, como pudimos apreciar en la Figura 32 presentada con anterioridad (página 101), en esta zona vitícola al menos las medias correspondientes a los meses de diciembre, enero y febrero suelen estar por debajo de ese umbral, por lo que las vides tendrían garantizado ese efecto benéfico del frío estimulador.

Normalmente suelen ser las heladas tardías primaverales -por lo general menos intensas que las invernales- las que causan mayores daños porque pueden coincidir con la brotación o la floración de la viña; en efecto, cuando las vides vuelven a la actividad en primavera, los nuevos brotes vegetativos y florales son especialmente sensibles al frío y, de hecho, se presentan problemas en la brotación cuando la temperatura cae por debajo del rango que va de -1 °C a -1,5 °C, en función de lo avanzado de la fase fenológica y del tiempo que se prolonguen las bajas temperaturas. Las flores son todavía más sensibles a las heladas que los brotes, ya que se hielan a -0,5 °C.

En esta zona de la Ribeira Sacra las últimas heladas primaverales suelen ocurrir antes del 15 de abril y, de hecho, en 6 de cada 10 años, la última helada tardía se registra entre el 15 de marzo y el 12 de abril. En la Tabla 14 se recogen los datos de las temperaturas mínimas diarias registradas en el período 2003-2012 por las 5 estaciones meteorológicas ubicadas en la zona, señalando las fechas en que se han producido y su intensidad. Esta información permite hacer una aproximación a la intensidad de los daños que pueden causar las heladas en los viñedos de la zona.

Tabla 14. Fechas de las últimas heladas primaverales y primeras heladas otoñales.

Año	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
Heladas primaverales tardías										
Fecha última helada	19-feb	12-abr	11-abr	5-mar	5-abr	24-ma	01-abr	05-abr	18-ma	23-ma
Tªmín (°C)	-1,1	-1,1	-0,3	-0,7	-0,5	-0,9	-1,4	-0,3	-0,7	-0,6
Intensidad de las heladas tardías en el período 2003/12										
Período	Temperatura mínima			Probabilidad			Moda			
1ª quincena de marzo	-7,4			15,95			-1,1			
2ª quincena de marzo	-1,9			6,52			-1,4			
1ª quincena de abril	-1,8			1,72			-0,3			
Primeras heladas otoñales										
Fecha 1ª helada otoñal	23-dic	14-nov	24-nov	15-dic	02-nov	27-nov	13-dic	26-nov	29-nov	30-oct
Tª mínima	-2,6	-0,6	-1,1	-2,1	-1,0	-1,4	-0,3	-0,4	-0,1	-0,3

En la tabla se aprecia que, para ese período, las heladas más intensas se registraron en la primera quincena de marzo, que es también la época en la que la probabilidad de heladas es mayor; en cualquier caso, y aunque estadísticamente son más probables las heladas en la primera quincena de marzo, resultan más peligrosas las que ocurren durante la segunda quincena de ese mes, porque es la época en la que comienza la brotación en las viñas de las exposiciones más favorables y, además, se trata normalmente de heladas más intensas (moda de -1.4 °C) que pueden quemar los brotes en esta etapa temprana de su desarrollo. En la primera quincena de abril la probabilidad de

que las heladas causen problemas en las viñas de la Ribeira Sacra disminuye drásticamente (1,72 %) y además, como la caída de las temperaturas es menor (moda de -0,3 °C), la probabilidad de que causen daños a los brotes disminuye de forma considerable.

Las diferencias entre estaciones (Tabla 15) son de cierta entidad y así, la estación donde la probabilidad de que ocurran heladas en los meses de marzo y abril es mayor es la de San Clodio (11,62 %), seguida de la de Ponte da Boga (8,11 % de probabilidad) y de la de Marroxo (6,74 %). Si nos centramos en la probabilidad de que las heladas se produzcan durante el período de brotación de la vid (entre mediados de marzo y mediados de abril en esta zona), también destaca San Clodio (7,22 %) sobre todas las demás estaciones.

Tabla 15. Probabilidad (%) de heladas durante las fases iniciales del ciclo de la vid.

Estación	San Clodio	Ponte da Boga	Marroxo	A Millara	San Fiz
1-03/15-04	11,62	8,11	6,74	5,26	5,56
15-03/15-04	7,22	3,40	3,33	3,33	3,33

Las primeras heladas otoñales no se producen hasta finales de octubre, siendo más habituales a mediados de noviembre, lo que da tiempo a que las cepas recuperen sus reservas de nutrientes tras la vendimia y, por tanto, no suelen plantear ningún tipo de problemas en este sector.

Golpes de calor y temperaturas elevadas

Aunque muchos procesos fisiológicos en la vid tienen óptimos de temperatura específicos, se admite universalmente que el crecimiento de la vid aumenta con la temperatura en el intervalo que va -aproximadamente- desde los 10 °C (PCV) a los 30 °C, situándose el óptimo alrededor de los 25-30 °C (Gladstone, 1992).

Al igual que sucede con las bajas temperaturas, los excesos de calor tampoco resultan convenientes para la vid, que aun siendo una planta exigente en calor, es bastante sensible a las temperaturas veraniegas demasiado altas que –como veremos– adelantan la parada de crecimiento y trastocan el proceso de maduración resultando afectados la calidad y el volumen de cosecha. En

realidad, la vid soporta temperaturas máximas ocasionales por encima de los 40 °C e incluso –circunstancialmente- de 45 °C, pero sufre cuando se expone a temperaturas de 30-32 °C durante periodos prolongados, que provocan la disminución de la velocidad de crecimiento, que llega a detenerse por completo en torno a los 38 °C. Y esta situación es especialmente grave si estos periodos prolongados de altas temperaturas van acompañados de sequía y vientos cálidos y secos, que disparan la evapotranspiración y favorecen la aparición de quemaduras de hojas y racimos.

Cuando estas temperaturas elevadas coinciden con periodos de crecimiento activo de las bayas, se producen situaciones de estrés que se manifiestan en una serie de síntomas que pueden incluir adelantos del envero, caídas de las bayas, alteraciones de ciertos balances hormonales necesarios para una correcta maduración y el normal desarrollo de muchos de los compuestos que se acumulan en los hollejos y otras partes de la uva, comprometiendo la calidad de la cosecha (Coombe, 1987; Mullins *y col.*, 1992).

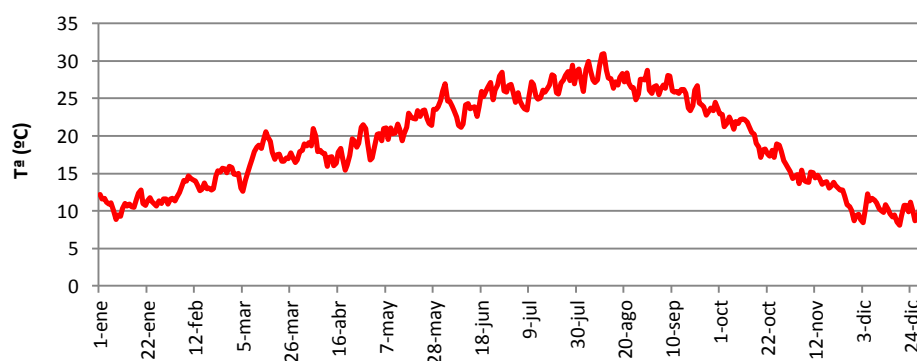


Figura 33. Evolución de las Tª máximas medias diarias.

Como se puede apreciar en la Figura 33, en los viñedos de la Ribeira Sacra las temperaturas máximas medias pueden superar el umbral de 30 °C en la segunda quincena de julio y la primera quincena de agosto; esto se observa especialmente en los datos registrados en las estaciones de A Millara que indican que, en promedio, las máximas medias diarias superan los 30 °C unos 39 días al año y en la de San Clodio que lo hacen en 35 días. En la Tabla 16 se aprecia que también es en estas estaciones donde se registraron las máximas

absolutas más elevadas (41,2 y 40 °C, respectivamente) y que es en la estación de A Millara, donde la probabilidad de que las máximas diarias superen los 32°C, es más elevada (casi 10 días al año en promedio).

Tabla 16. Temperaturas máximas y golpes de calor.

Estación	San Clodio	Ponte da Boga	Marroxo	A Millara	San Fiz
Número de días en que la T ^a máxima diaria supera los umbrales					
>30 °C	35,3	23,6	23,6	39,2	21,7
>32 °C	21,3	20,7	11,3	27,0	7,7
>35 °C	5,7	4,9	2,6	9,7	1,3
Temperaturas máximas					
T ^a medias	37,05	36,76	35,69	34,13	35,31
T ^a absolutas	40	38,9	38,3	41,2	36,2

Caracterización climática del período 2009-2012

Hasta aquí lo relativo a la caracterización del clima de la Ribeira Sacra en el período 2003-2012, caracterización que –como ya hemos indicado– se realizó en base a los datos de temperatura aportados por las 5 estaciones de la red de MeteoGalicia, que a pesar de sus lagunas y problemas de ubicación son las únicas que hasta ahora se podían utilizar como fuentes de datos para caracterizar el clima o los climas de la Ribeira Sacra.

Como se comentaba en el apartado correspondiente a Material y Métodos, desde el año 2009 también contamos con los datos proporcionados por 15 registradores de temperatura (Hobos) repartidos por las diferentes subzonas de esta D.O., que como veremos presentan un panorama bastante diferente al proporcionado por los datos procedentes de MeteoGalicia.

En efecto, como se puede apreciar en la Tabla 17, los datos correspondientes a las Te son bastante más altos cuando se calculan utilizando los datos recogidos por los registradores (entre 1 y 3,4 °C más de temperatura media) y además, también varía la posición relativa de las diferentes subzonas en la prelación correspondiente a esos valores; así, con los datos de los Hobos, Amandi aparece como la subzona más cálida mientras que Chantada pasa a ser la más fría. Debemos añadir que, con seguridad, estos datos y esta nueva clasificación de las subzonas refleja con mayor fidelidad la realidad climática de

la Ribeira Sacra, por lo que –en lo sucesivo– tomaremos como referencia los valores aportados por los registradores, relegando los proporcionados por MeteoGalicia, que solo se utilizarán cuando no exista otra fuente de información alternativa.

Tabla 17. Comparación de los registros de temperatura efectiva obtenidos mediante las estaciones de MeteoGalicia y los Hobos.

	2009	2010	2011	2012	media Hobos	media MeteoGalicia
Amandi	17,9	18,0	18,8	17,9	18,2	14,6
Ribeiras do Sil	17,2	17,3	17,5	17,3	17,3	15,9
Ribeiras do Miño	17,0	17,2	17,9	16,8	17,2	16,2
Chantada	17,2	17,1	17,3	17,1	17,1	15,3
Quiroga-Bibei	17,7	17,3	18,6	17,6	17,8	16,5
Media	17,4	17,4	18,0	17,3	17,5	15,7

Sin embargo donde los cambios respecto a la situación dibujada por los datos aportados por MeteoGalicia son de mayor entidad –hasta el punto de reflejar un panorama completamente distinto– es en el caso de las variaciones espaciales de la Te, como se puede apreciar en el cuadro que se muestra a continuación, en el que se presentan las subzonas ordenadas en función de sus temperaturas efectivas según los datos aportados por MeteoGalicia y por los Hobos:

MeteoGalicia	Quiroga-Bibei > R. Miño > R. Sil > Chantada > Amandi
Hobos	Amandi > Quiroga-Bibei > R. Sil ≥ Chantada ≥ R. Miño

Probablemente los datos proporcionados por los Hobos reflejen de forma más fiel las condiciones del clima de las subzonas, entre otras razones, porque cubren un espectro mucho más amplio de posiciones topográficas, rangos de altitud y orientación. Y esta información resulta congruente con el conocimiento empírico que sobre las variaciones locales del clima tienen los habitantes de la zona.

Atendiendo a todos estos factores podemos afirmar que la subzona de Amandi es la más cálida y, en principio, la más adecuada para garantizar una correcta maduración de las variedades térmicamente exigentes como la *Mencia*, seguida de las subzonas de Quiroga-Bibei y Ribeiras do Sil.

Como quiera que se dispuso de datos procedentes de tres registradores en cada subzona, dispuestos de tal manera que cubrieran una cierta gama de rangos de altitud y exposiciones, resultó posible poner de manifiesto la amplitud del rango de variación térmica dentro de cada subzona, así como la influencia de la altitud la exposición sobre este parámetro. En la Figura 34, que presentamos a continuación, se representan de forma gráfica los valores medios y extremos correspondientes a las medias mensuales de los meses incluidos en el período vegetativo de la vid para las diferentes subzonas.

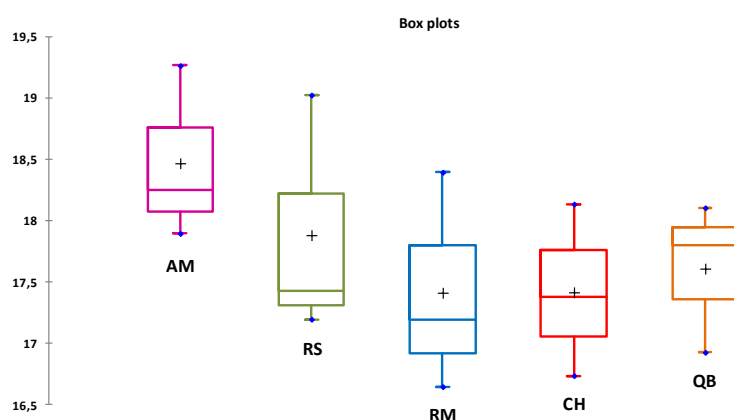


Figura 34. Temperaturas efectivas medias, mínimas y máximas (°C) registradas en cada una de las subzonas de la D.O. Ribeira Sacra.

Al mismo tiempo, nos proporcionan información sobre la variabilidad de los mesoclimas existentes dentro de cada subzona, ya que el clima dista mucho de ser homogéneo en cada una de ellas.

Como comentario general de la evolución de las temperaturas en el período 2009-2012, diremos que, a diferencia de lo observado con anterioridad para el período 2003-2012, las temperaturas medias superaron el umbral de los 10 °C (punto cero de vegetación para la vid) en los primeros días del mes de marzo salvo en el año 2009 en el que se adelantó esta fecha a finales del mes de febrero.

En cualquier caso desde el punto de vista de su incidencia y del normal desarrollo del ciclo fenológico de la vid, es más relevante la fecha a partir de la

cual las medias diarias se mantienen de forma sostenida por encima del PCV (Moncur *y col.*, 1989; Oliveira, 1998; Nendel, 2010), ya que nos informa –entre otros aspectos- de la eventual incidencia de heladas al inicio de la brotación.

Como se puede apreciar en la Tabla 18, el inicio del ciclo se realizó en circunstancias bastante similares en esas campañas, ya que salvo en el 2009, en todas las campañas las temperaturas se mantuvieron de forma sostenida por encima de los 10 °C entre el 14 y el 23 de marzo.

Tabla 18. Fechas en las que la T^a media supera los 10, 15 y 18 °C por primera vez y de forma sostenida.

Fechas en la que la T^a media supera los 10 °C por primera vez y de forma sostenida				
Año	2009	2010	2011	2012
T_m>10 °C	27-feb	5-mar	7-mar	6-mar
T_m>10 °C sostenida	14-mar	17-mar	20-mar	23-mar
Fechas en la que la T^a media supera los 15 °C por primera vez y de forma sostenida				
Año	2009	2010	2011	2012
T_m>15 °C	13-mar	17-mar	29-mar	13-mar
T_m>15 °C sostenida	29-may	22-may	13-may	13-may
Fechas en la que la T^a media supera los 18 °C por primera vez y de forma sostenida				
Año	2009	2010	2011	2012
T_m>18 °C	21-abr	23-abr	31-abr	15-abr
T_m>18 °C sostenida	16-jun	25-may	24-jun	31-may

En la segunda quincena de marzo se alcanzó el umbral de los 15 °C que –como ya hemos dicho- algunos autores (Winkler *y col.*, 1974; Heinze, 1977) consideran como la referencia para la floración; en cualquier caso esta fecha varía de unos años a otros (del 13 al 29 según la campaña de que se trate) y entre subzonas. Como se puede ver, la temperatura media diaria superó los 18 °C a partir del 15 de abril (año 2012) aunque en general se alcanzó este umbral en fechas posteriores, manteniéndose de forma continuada por encima de este valor a mediados o finales de mayo. El comportamiento de las temperaturas continuó de forma similar al descrito para el período 2003-2012, aumentando de forma lineal hasta junio y luego, más lentamente hasta mediados de agosto, momento en que las temperaturas empiezan a decaer primero con lentitud y después del 15 de septiembre con más rapidez, aunque

en general se mantuvieron por encima de los 15 °C hasta la última semana de septiembre e incluso mediados de octubre y por encima de los 10 °C hasta la primera quincena de noviembre, lo que facilitó a las plantas la recuperación de sus reservas tras la vendimia.

La evolución de las temperaturas medias diarias obtenidas a partir de los datos suministrados por los Hobos a lo largo del período vegetativo se puede ver en la Figura 35 que presentamos a continuación.

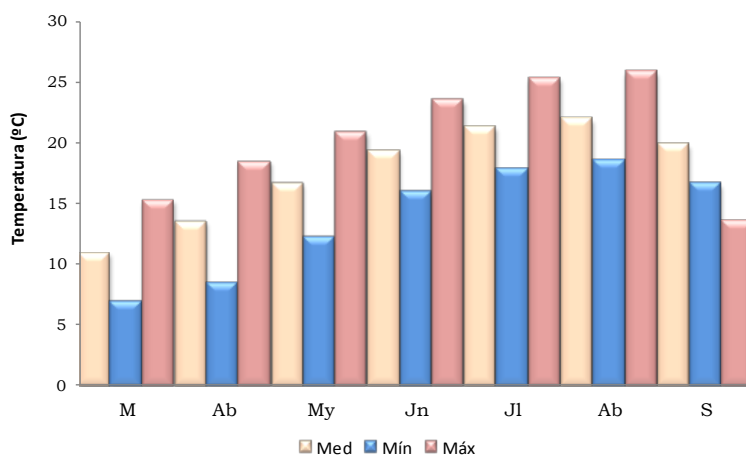


Figura 35. Evolución de las temperaturas medias, máximas y mínimas.

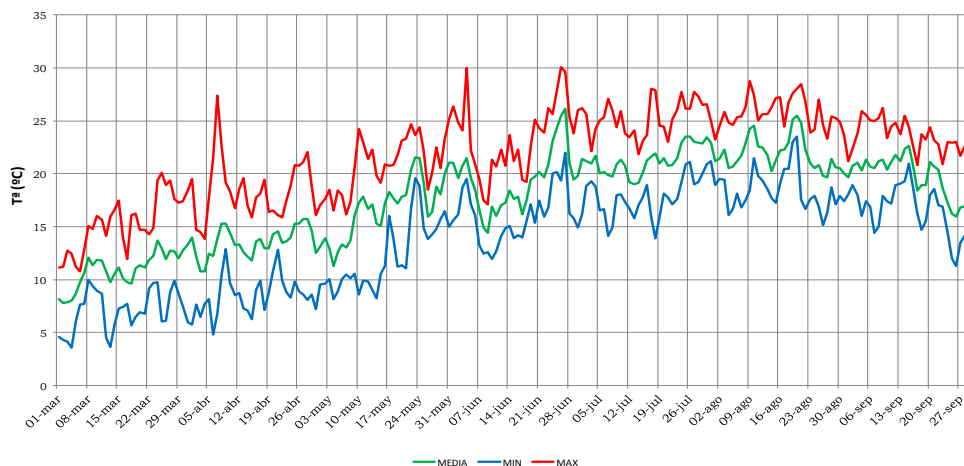


Figura 36. Evolución de las Tª diarias (máximas, medias y mínimas) durante el período vegetativo de la vid.

Como no podía ser de otro modo, la evolución de la temperatura discurre de forma muy similar a la que se obtuvo utilizando los datos aportados

por MeteoGalicia (Figura 36), aumentando de forma progresiva y casi lineal desde el mes de febrero hasta mediados de agosto, con algunas breves interrupciones que en los años abarcados por este estudio se sitúan entre finales de abril y el 10 de mayo y en la segunda y tercera semanas de junio.

Las fechas en que se alcanzan las temperaturas críticas de 10 °C, coinciden prácticamente con las que se habían obtenido previamente a partir de los datos proporcionados por MeteoGalicia, a primeros de marzo en ambos casos, pero no sucede así para los umbrales de 15 y 18 °C. En efecto, estas temperaturas se alcanzan antes según los registros de los Hobos (casi 1 mes en el primer caso y algo más de 15 días en el segundo).

Frío y heladas

En este período 2009-2012, tal como se puede ver en la Figura 37 que muestra la evolución de las temperaturas mínimas en esos años, en los meses de diciembre, enero y febrero se dieron temperaturas bajas, necesarias para asegurar luego una adecuada brotación.

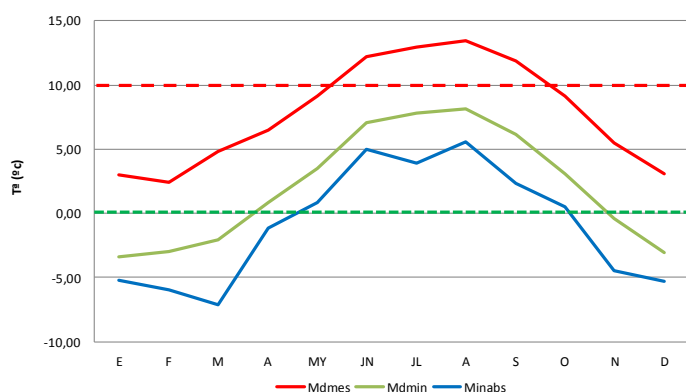


Figura 37. Evolución de las temperaturas mínimas.

De acuerdo con los datos facilitados por MeteoGalicia (Tabla 19), en estos años las últimas heladas primaverales suelen ocurrir entre el 15 de marzo y el 5 de abril, pudiendo causar problemas cuando coinciden con el comienzo de la brotación, mientras que las primeras heladas otoñales no se producen hasta finales de octubre y habitualmente se retrasan hasta mediados de

noviembre (diciembre en el 2009) por lo que –como ya hemos dicho- no suelen plantear ningún tipo de problemas al viñedo.

Tabla 19. Fechas de las últimas heladas primaverales y primeras heladas otoñales.

Año	2009	2010	2011	2012
Heladas primaverales tardías				
Fecha última helada primaveral	1-abr	5-abr	18-mar	23-mar
Temperatura mínima (°C)	-1,4	-0,3	-0,7	-0,6
Primeras heladas otoñales				
Fecha primera helada otoñal	13-dic	26-nov	29-nov	30-oct
Temperatura mínima (°C)	-0,3	-0,4	-0,1	-0,3

Como vemos en la tabla, las heladas de finales de marzo/primeros de abril alcanzaron en algún caso una cierta intensidad (-1.4 °C) por lo que podría haberse dado algún problema en algún momento. Sea como fuere, hay que hacer constar que la probabilidad de que se den estas heladas en la fase inicial del ciclo vegetativo no es excesivamente grande (Tabla 20).

Tabla 20. Probabilidad (%) de aparición de heladas durante las fases iniciales del ciclo.

Estación	Marroxo	Ponte da Boga	A Millara	San Fiz	San Clodio
1-03/15-03	6,7	8,1	5,3	5,6	11,6
15-03/15-04	3,3	3,4	3,3	3,3	7,2

De la observación de la tabla se puede deducir que las diferencias entre estaciones en cuanto a esta probabilidad de heladas son de cierta entidad y así, en la primera quincena de marzo en la de San Clodio fue de un 11,6 %, mientras en la de A Millara fue de un 5,3 %. Si nos centramos en la probabilidad de que se produzcan heladas a partir de la segunda quincena de marzo (y hasta mediados de abril), también destaca San Clodio (7,2 %) sobre todas las demás estaciones que presentan una probabilidad muy baja (3,3 %).

En cualquier caso hay que tener en cuenta que –como avanzábamos con anterioridad- los datos manejados hasta el momento ofrecen solo una primera aproximación a la realidad, ya que la información proporcionada por las estaciones meteorológicas de MeteoGalicia no refleja siempre con exactitud lo que ocurre en los viñedos dada la localización de las estaciones, alejadas a

veces de los sectores vitícolas y en algunos casos en unidades topográficas diferentes a las que concentran el viñedo.

Para salvar este inconveniente, pero también para completar esa información inicial, hemos utilizado los datos recogidos por los registradores tipo Hobo ubicados en las viñas de las diferentes subzonas.

Diremos en primer lugar, que los Hobos registran diferentes eventos de helada y que en algunos casos las temperaturas mínimas resultan más bajas que las proporcionadas por MeteoGalicia; en general (Tabla 21) estas heladas se dejan sentir más en los viñedos del sector más oriental (subzonas de Quiroga-Bibei y Ribeiras do Sil).

Tabla 21. Fechas e intensidad de las últimas heladas primaverales registradas en la Ribeira Sacra durante las campañas 2009-2012.

Fecha	Amandi	Rib. Sil	Rib. Miño	Chantada	Q. Bibei
30/03/2009	-0,6	-0,7	+	-1,1	-0,7
05/04/2010	+	-0,2	+	+	-0,3
13/04/2010	-0,4	-1,1	-0,4	+	-0,2
05/05/2010	+	-0,2	+	+	-2,0
18/03/2011	0	-1,4	+	-0,1	-0,4
08/04/2012	+	-0,5	0	+	+
16/04/2012	+	+	+	+	-0,5

En efecto, en el año 2009 los Hobos detectan un evento puntual de helada el día 30 de marzo, con una temperatura mínima de -1,1 °C registrada en Chantada, tres eventos en el año 2010, uno ocurrido el día 5 de abril (con una temperatura mínima registrada de -1,5 °C), otro el día 13 de ese mismo mes (-1,1 °C) y un tercero el 5 de mayo (-2,0 °C), uno más en el 2011 (18 de marzo) con una temperatura mínima de -1,4 °C en Ribeiras do Sil y otros 2 en 2012 (en Ribeiras do Sil y Quiroga-Bibei), en los que la temperatura mínima no bajó de -0,5 °C.

En general podemos decir que la incidencia de la mayoría de estos eventos de helada sobre el ciclo de la vid en los viñedos de la Ribeira Sacra en el periodo 2009-2010 fue poco importante (se produjeron con la brotación avanzada), salvo en el caso de la helada registrada el 5 de mayo de 2010 en la subzona de Quiroga-Bibei (en las cercanías de Montefurado) que, con una mínima de -2,0 °C debió causar bastantes daños por la fuerte caída de la

temperatura nocturna. En cualquier caso -y afortunadamente- se trató de un evento muy localizado, ya que las temperaturas mínimas registradas por los otros Hobos dispuestos en esa subzona fueron bastante más altas, desde -0,6 °C en San Clodio a temperaturas positivas en el resto de los registradores. En la Tabla 22 se muestran de forma comparada las fechas e intensidad de las heladas primaverales tardías registradas por las estaciones de MeteoGalicia y por los registradores Hobos.

Tabla 22. Fechas e intensidad de algunos eventos de heladas primaverales tardías (°C).

Fecha	01/04/2009	05/04/2010	18/03/2011	23/03/2012
Tª mín MeteoGalicia	-1,4	-0,3	-0,7	-0,6
Tª mín Hobos	-0,6	-0,7	-1,4	+

Ya por último, dedicaremos un espacio a las denominadas heladas de advección o viajeras, aquellas ocasionadas por la llegada de una masa de aire frío de origen siberiano que, por lo general, afecta a áreas muy extensas y se mantienen durante varios días. Pueden producirse en invierno y hasta bien entrado el mes de marzo aunque casi siempre -afortunadamente- ocurren a finales de este mes por lo que en pocas ocasiones afecta a los brotes jóvenes de la viña en la Ribeira Sacra. Se trata de las heladas más peligrosas porque cursan con caídas de temperatura muy acusadas (entre -2 y -4,5 °C) que pueden provocar la muerte de las yemas con la consiguiente reducción de la cosecha. En la Tabla 23, aparecen recogidas las fechas y las temperaturas mínimas alcanzadas durante las últimas heladas de este tipo en las distintas subzonas de la Ribeira Sacra en el período 2009-2012.

Tabla 23. Fechas e intensidad de las últimas heladas de advección registradas en la Ribeira Sacra en el período 2009-2012.

Año	2009		2010		2011		2012	
Subzona	Fechas	Tª mín	Fechas	Tª mín	Fechas	Tª mín	Fechas	Tª mín
Amandi	2-5/mar	-1,6	13-17/mar	-2,68	1-7/mar	-3,01	19-22/mar	-2,31
R. do Sil	2-5/mar	-2,8	13-17/mar	-3,3	1-7/mar	-2,8	19-22/mar	-3,21
R. do Miño	1-7/mar	-2,6	12-17/mar	-2,54	4-7/mar	-1,07	19-22/mar	-3,21
Chantada	1-7/mar	-2,4	12-17/mar	-2,45	2-7/mar	-1,18	19-22/mar	-2,56
Q-Bibei	1-6/mar	-3,1	13-17/mar	-3,85	1-7/mar	-4,56	19-22/mar	-4,35

Como se puede ver, la intensidad de estas heladas siempre fue mayor en la subzona de Quiroga-Bibei, siendo la subzona de la Ribeira do Sil la segunda más afectada. Las otras subzonas tienen un comportamiento similar entre ellas, resultando Amandi ligeramente más afectada que la Ribeira do Miño y ésta que Chantada, de forma que al final la intensidad de este tipo de heladas disminuye a medida que avanzamos por la cuenca del Miño hacia el Sur y el Oeste.

Debemos indicar que los datos presentados en esta tabla, fueron proporcionados por MeteoGalicia, ya que estas heladas no han sido registradas por los Hobos. En cualquier caso, se sabe que para este tipo de heladas no se dan grandes diferencias en función de la fuente de datos que se utilice.

Golpes de calor y temperaturas elevadas.

Al igual que ocurría con las temperaturas efectivas (Tabla 17), los registros de temperatura máximas y golpes de calor proporcionados por los Hobos dibujan un panorama muy diferente al que proporcionaban los datos obtenidos a partir de las estaciones meteorológicas de MeteoGalicia, tal y como se puede apreciar en la Tabla 24, en la que presentamos –de forma comparada y tanto para las distintas campañas como para las subzonas- los valores registrados por estas dos fuentes; en azul se muestran los datos obtenidos a partir de las estaciones meteorológicas de MeteoGalicia y en negro los correspondientes a los registradores colocados en cada una de las parcelas estudiadas (Hobos).

Como se puede ver en la citada tabla, en la práctica totalidad de los casos, los valores obtenidos a partir de los registradores Hobo, son superiores a aquellos procedentes de las estaciones meteorológicas de la red de MeteoGalicia y, solo en dos ocasiones –una en Quiroga-Bibei en el 2011 y la otra en Ribeiras do Miño en el año 2012- los valores de las temperaturas máximas absolutas de estas últimas han superado a los correspondientes valores de los Hobos, por más que lo hayan hecho en unos niveles de temperatura relativamente bajos (en ningún caso por encima de 1 °C).

Tabla 24. Comparación entre las T^a máximas y los golpes de calor registrados en las estaciones de MeteoGalicia (azul) y los registradores Hobos (negro) en las diferentes subzonas y años.

AMANDI				
Subzona	2009	2010	2011	2012
Nº días en que la temperatura máxima diaria supera los umbrales				
>30°C	20/71	28/118	15/148	24/132
>32°C	5/49	7/101	6/117	10/103
>35°C	0/24	0/67	1/74	0/67
Tª máximas				
Medias	21,69/28,87	21,68/29,97	22,12/30,79	21,30/29,86
Absolutas	34,10/44,1	34,80/44,50	35,40/45,34	34,10/46,45
RIBEIRAS DO SIL				
Subzona	2009	2010	2011	2012
Nº días en que la temperatura máxima diaria supera los umbrales				
>30°C	34/57	52/95	28/83	37/74
>32°C	16/36	25/75	11/53	21/47
>35°C	1/13	2/37	4/13	4/24
Tª máximas				
Medias	23,55/26,30	23,67/27,30	25,98/26,84	22,95/26,40
Absolutas	35,40/39,69	35,90/40,09	36,90/39,57	36,80/41,18
RIBEIRAS DO MIÑO				
Subzona	2009	2010	2011	2012
Nº días en que la temperatura máxima diaria supera los umbrales				
>30°C	44/59	nd/99	72/110	69/72
>32°C	27/40	nd/83	53/76	52/49
>35°C	6/13	nd/37	20/39	28/25
Tª máximas				
Medias	24,11/26,54	nd/27,55	27,72/28,44	26,01/26,56
Absolutas	37,00/40,23	nd/40,60	40,20/41,47	41,20/41,09
CHANTADA				
Subzona	2009	2010	2011	2012
Nº días en que la temperatura máxima diaria supera los umbrales				
>30°C	24/52	25/86	22/92	28/104
>32°C	9/32	8/66	7/57	15/71
>35°C	3/13	1/36	4/13	2/39
Tª máximas				
Medias	22,03/26,04	25,69/27,04	23,07/27,70	22,19/27,66
Absolutas	35,01/39,47	35,20/39,83	36,20/38,50	35,50/42,00
QUIROGA-BIBEI				
Subzona	2009	2010	2011	2012
Nº días en que la temperatura máxima diaria supera los umbrales				
>30°C	41/43	nd/71	53/112	51/83
>32°C	16/23	nd/47	30/82	38/55
>35°C	3/5	nd/12	11/18	17/25
Tª máximas				
Medias	20,66/26,44	nd/27,35	25,86/28,62	24,88/27,30
Absolutas	36,10/41,32	nd/41,59	40,00/39,01	39,30/42,45

Debemos destacar en primer lugar, que esta diferencia para el número de días en que la T^a máxima diaria supera los umbrales de 30, 32 y 35 °C entre los datos de MeteoGalicia y los Hobos, es enormemente acusada en la subzona de Amandi, donde se dieron también, en todos los años del período que nos ocupa, los valores más elevados de los registrados por los Hobos para el conjunto de las subzonas.

En todas las subzonas el año 2009 fue el que registró las T^a medias máximas más bajas, mientras que en el año 2011 (con la excepción de la subzona de Ribeiras do Sil) se dieron los valores más elevados para este parámetro. Por lo que hace a las T^a máximas absolutas tenemos que indicar que las más altas tuvieron lugar en el año 2012, excepto para la subzona de Ribeiras do Miño en la que se obtuvo el valor más elevado para este parámetro en el 2011. Es de destacar también que la T^a máxima absoluta registrada en este período (el 9 de agosto, con un valor de 46,45 °C) se ha registrado en la subzona de Amandi que supera en más de 4 °C al resto de subzonas de la D.O. Ribeira Sacra.

Desde el punto de vista de los golpes de calor, la campaña de 2009 ha sido –en todas las subzonas– en la que se han superado en menos ocasiones los umbrales de temperatura. Por su parte la campaña del 2011 ha sido la que más episodios de golpes de calor ha registrado en todas las subzonas con excepción de Ribeiras do Sil y Chantada en las que este máximo se ha registrado en las campañas 2010 y 2012, respectivamente.

En la Figura 38, se representa el promedio correspondiente a las temperaturas máximas absolutas registradas por los Hobos en la subzona de Amandi frente a la altitud, pudiéndose apreciar una relación muy estrecha entre ambos factores. Como cabía esperar, los valores más elevados para estas temperaturas, se alcanzaron siempre en aquellos Hobos situados a menor altitud.

Este resultado permite poner en evidencia una vez más, el potencial de las zonas más elevadas para hacer frente a los inconvenientes asociados al cambio climático, ya que cuanto mayor es la altitud, menor es la incidencia de las temperaturas extremas y los golpes de calor.

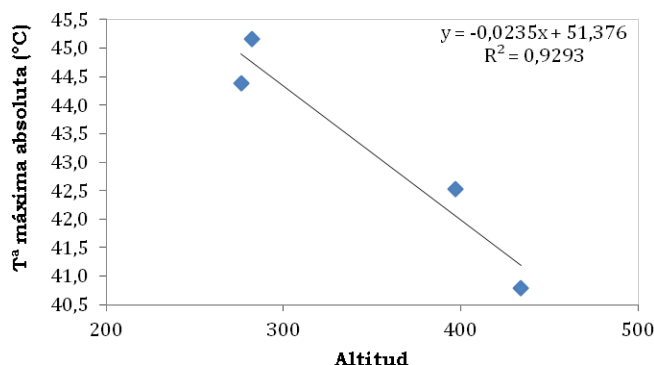


Figura 38. Relación entre las máximas absolutas y la altitud en Amandi.

Si consideramos ahora los excesos de calor sufridos por las plantas en las distintas subzonas y años, considerados estos como los valores medios de las cuatro campañas estudiadas (Tabla 25), podemos ver que la variabilidad espacial para este parámetro es también notable, ya que la subzona de Amandi es la que registra los valores de temperatura más elevados y por tanto, la subzona más expuesta a los golpes de calor, seguida de la subzona de Ribeiras do Miño y de las de Ribeiras do Sil, Chantada y Quiroga-Bibei, siendo en estas dos últimas menos frecuentes este tipo de situaciones extremas.

Tabla 25. Temperaturas máximas y golpes de calor en las distintas subzonas de la D.O.

Subzona	Amandi	R. do Sil	R. do Miño	Chantada	Quiroga-Bibei	Media
Número de días en que la Tª máxima diaria supera los umbrales (promedio 2009-2012)						
>40 °C	10	5	6	3	3	5
Fechas a partir de las cuales se superaron los umbrales de referencia para las Tª máximas						
>40 °C	27-jun	26-jun	21-jun	11-jul	21-jun	26-jun

En función de estas temperaturas elevadas y golpes de calor, se puede establecer una ordenación de las diferentes subzonas:

Amandi > Ribeiras do Miño > Ribeiras do Sil > Chantada = Quiroga-Bibei.

En relación a las fechas en que se registran las temperaturas más elevadas, se puede decir (Tabla 26), que a partir del 10 de marzo los Hobos ya registran temperaturas por encima del umbral de los 30 °C (en Amandi en 2010), aunque lo habitual es que se llegue a ese umbral hacia el 4 de abril.

Tabla 26. Fechas en las que se alcanzan los diferentes umbrales de temperatura.

	Amandi	R. do Sil	R. do Miño	Chantada	Quiroga-Bibei	media	mínima
>30°C	1-abr	5-abr	3-abr	7-abr	3-abr	4-abr	10-mar
>35°C	2-may	4-may	7-may	7-may	2-may	4-may	6-abr
>40°C	27-jun	26-jun	21-jun	11-jul	21-jun	26-jun	31-may

Para alcanzar el umbral de los 35 °C se tarda -por lo general- un mes más (hacia el 4 de mayo en promedio), aunque hay bastantes registradores en los que ese valor se supera a partir del 6 de abril. Máximas diarias por encima de 40 °C son mucho menos frecuentes y normalmente se registran a partir del 26 de junio, aunque durante las 4 campañas de estudio se han registrado valores que superan ese umbral entre el 31 de mayo (un registrador en Amandi en la campaña vitícola de 2012) y el 21 de agosto.

Como resumen, se puede afirmar que en las viñas se registran temperaturas considerablemente más elevadas que las registradas por las estaciones de MeteoGalicia, y que estas diferencias se deben principalmente a su localización y, por tanto, escasa representatividad para caracterizar los climas (mesoclimas o topoclimas) de las zonas vitícolas. Además, está marcada diferencia entre los datos de una y otra fuente, incide a la hora de clasificar a las distintas subzonas de la D.O. Ribeira Sacra en función de la temperatura:

MeteoGalicia	Quiroga-Bibei > R. Miño > R. Sil > Chantada > Amandi
Hobos	Amandi > Quiroga-Bibei > R. Sil ≥ Chantada ≥ R. Miño

Como se puede ver, a mayor discrepancia en esta clasificación viene dada por la posición que ocupan Amandi (que pasa de ser la subzona más fría para MeteoGalicia, a ser la más cálida de acuerdo con los datos de los Hobos) y Ribeiras do Miño que, de ser la segunda más cálida para MeteoGalicia, pasa a ser la más fría para los Hobos. Esta discrepancia podría explicarse por las

peculiaridades de las estaciones de Marroxo (situada a 645 m de altitud, muy por encima de la cota más alta alcanzada por las viñas en la subzona de Amandi, a la que da cobertura) y Ponte da Boga, a 469 m de altitud y que recoge los datos correspondientes a la subzona de Ribeiras do Miño.

PRECIPITACIONES

Como ya hemos indicado, para la elaboración de este apartado se han utilizado únicamente los datos proporcionados por la red de estaciones de Meteogalicia, las únicas que –con todas las limitaciones reseñadas- incluyen datos sobre precipitaciones.

La vid es una especie muy resistente a la escasez de humedad, y puede vegetar y producir con normalidad incluso en condiciones de precipitación muy reducida siempre y cuando reciba un mínimo de lluvia durante el período estival, un mínimo que tradicionalmente se sitúa en unos 90 mm para los tres meses de verano. Algunos autores (Huglin y Schneider, 1998; Jones y Davis, 2000) señalan que para la producción de vinos de calidad, la pluviometría ha de oscilar entre los 350 y los 600 mm. En el período estudiado, las precipitaciones medias registradas variaron entre los 688 mm del año 2011 y los 1.081 mm del año 2009, siendo la Pa media para ese período de 855 mm, con el reparto por subzonas que se muestra en la Tabla 27.

Tabla 27. Precipitación media acumulada (mm) en el período 2009-2012 en cada una de las subzonas de la Ribeira Sacra.

Subz/mes	E	F	M	Ab	My	JN	JL	A	S	O	N	D	Pa	Pe	%Pe/Pa
AM	81	55	42	53	47	42	23	13	25	92	99	106	679	245	36,1
RM	109	46	20	89	60	63	49	16	24	129	187	255	1047	322	30,5
RS	93	94	61	64	54	48	18	16	26	73	134	165	846	286	34,5
CH	102	73	34	68	56	63	25	10	20	170	136	164	921	276	30,4
QB	112	60	58	68	51	51	20	16	12	55	120	162	785	276	35,4
Media D.O.	99	66	43	68	54	53	27	14	21	104	135	170	855	281	33

En este período la subzona menos lluviosa fue Amandi (679 mm de Pa), seguida por las de Quiroga-Bibeí (785 mm), Ribeiras do Sil (846 mm), Chantada

(921 mm) y Ribeiras do Miño que, con un total de 1.047 mm de media para esos cuatro años, fue la subzona más lluviosa.

En cualquier caso, parece más adecuado tener en consideración la denominada Precipitación efectiva (Pe), por tratarse de la lluvia caída durante el período de vegetación. En la tabla 28 se aprecia la importancia de considerar no solo la precipitación total o anual (Pa) sino también la precipitación efectiva (Pe) que, como se puede ver, representa (en promedio) un 33 % de la precipitación anual.

Tabla 28. Precipitaciones totales y efectivas en el período 2009-2012.

Período	E	F	M	Ab	My	Ju	Jl	A	S	O	N	D	Pa	Pe	%Pe/Pa
2009	156	74	32	58	45	80	50	8	3	93	219	263	1081	276	25,3
2010	135	153	87	29	58	83	22	4	28	183	86	100	968	311	32,1
2011	122	93	73	51	58	3	14	20	8	124	74	48	688	227	33,0
2012	21	6	15	111	64	44	17	19	50	74	105	165	691	320	46,3
Media	109	82	52	62	56	53	26	13	22	119	121	147	855	283	33,1
Mínima	21	6	15	29	45	3	14	4	3	74	74	48			
Máxima	156	153	87	111	64	83	50	20	50	183	219	273			

Así, por lo que a los valores de la Pe se refiere, la precipitación recogida en el período 2009-2012 en las diferentes subzonas de la Ribeira Sacra, con 283 mm de promedio, se situaría por debajo de esos 350 mm que marcan el límite inferior de referencia para el cultivo de la vid. Y algo parecido ocurre con la referencia para las precipitaciones estivales ya que en las campañas de 2010 y 2011 la cantidad de lluvia registrada en los tres meses de verano no llegó a 60 mm, muy por debajo de los 90 mm de referencia, sin que la producción resultase afectada de una forma significativa.

Así pues, estamos ante una zona en la que la precipitación efectiva es bastante escasa y con una probabilidad muy elevada de que se produzcan fuertes sequías estivales, una situación que sin duda puede extrañar a quienes desconozcan la gran diversidad climática existente en Galicia.

La abundancia de lluvias registradas en otoño e invierno –cuando la vid entra en la fase de parada vegetativa- que apenas influye directamente en la fisiología de los vegetales que están en reposo invernal, puede contribuir a reponer las reservas de agua del suelo que posteriormente las plantas podrán utilizar cuando vuelven a la actividad en la primavera siguiente, aunque intensifican el lavado de nutrientes disminuyendo la fertilidad del suelo y contribuyendo (al menos en nuestras condiciones) a su acidificación.

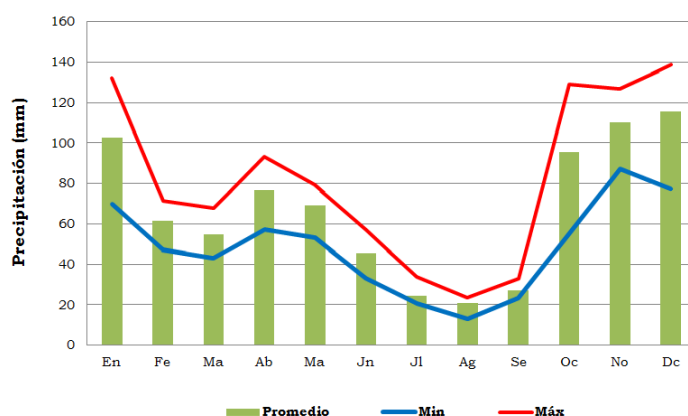


Figura 39. Evolución mensual de las precipitaciones (2009/2012).

En efecto, como se puede apreciar en la Figura 39, durante los meses de octubre, noviembre, enero y febrero se registran normalmente más de la mitad de las precipitaciones anuales (un 56 %) que, por otra parte, apenas resultan de utilidad para la producción vegetal. Y aun podríamos añadir que, muy probablemente, esa cantidad puede ser en realidad más elevada, ya que ese promedio se calculó incluyendo los valores correspondientes a los primeros meses del año 2012 que fueron extraordinariamente secos.

La vid necesita agua para reanudar su ciclo cada primavera y aunque no existe ningún concepto similar al del punto cero de vegetación, se sabe que precisa de un mínimo de humedad en el suelo para que los lloros y la brotación se realicen con normalidad; no en vano las fases iniciales del ciclo de la vid se caracterizan por un metabolismo bastante activo que requiere nutrientes minerales, sustancias orgánicas (que proceden de las reservas acumuladas) y grandes cantidades de agua que las plantas obtienen del suelo.

Si esta disponibilidad hídrica es insuficiente, el metabolismo y el ciclo fenológico se frenan (llegando incluso a detenerse), y el inicio del ciclo se retrasa, pudiendo recuperarse o no posteriormente en función de la meteorología.

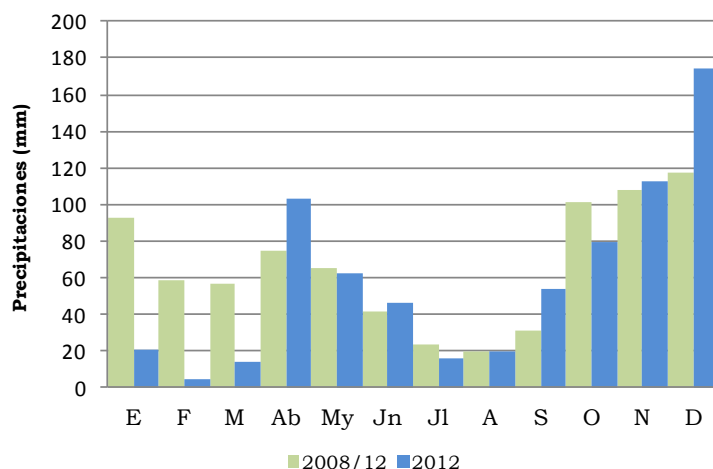


Figura 40. Sequía invernal en la campaña 2012

En la Figura 40 se aprecia que en la Ribeira Sacra los meses de marzo y sobre todo abril son bastante lluviosos, por lo que la brotación rara vez se verá condicionada por la disponibilidad hídrica; resulta así muy llamativo lo sucedido en la campaña de 2012 en la que se acumularon una serie de meses excepcionalmente secos al comienzo del año, con una precipitación acumulada entre enero y marzo que no llegó a 40 mm, una situación que provocó un retraso de la brotación muy notable (de unos 25 días como promedio).

Los excesos de lluvia durante la floración pueden comprometer la fecundación, causando muchos estragos y condicionando el cuajado de la cosecha. En la Ribeira Sacra los meses de mayo y junio –particularmente en las subzonas de Ribeiras do Miño y Chantada- en los que suele producirse la floración, pueden llegar a ser bastante lluviosos lo que favorece el desarrollo de enfermedades criptogámicas.

El crecimiento de las bayas está favorecido por la acción combinada de la temperatura y la iluminación; en cualquier caso, su tamaño final depende fundamentalmente de la disponibilidad de agua durante el período que va de la floración al envero, por lo que un buen suministro hídrico durante esa fase favorecerá el rendimiento, que disminuye con las situaciones de sequía. Por lo general, en la Ribeira Sacra la precipitación durante los meses de junio y julio oscila alrededor de los 60 mm, una cantidad suficiente para que la fase inicial de crecimiento de las bayas se produzca con normalidad. Sin embargo, puede haber años en que en la mayoría de las subzonas de la D.O. apenas se recogen 20 mm en ese período, tal como sucedió en el 2011 en el que solo en la subzona de Quiroga-Bibeí se alcanzaron los 60 mm en esos dos meses.

Transcurridos entre 100 y 120 días desde el desborre (aunque la fecha depende entre otras cosas de las condiciones climáticas de la primavera y del estado hídrico del suelo) se produce la parada del crecimiento vegetativo, un momento del ciclo de la vid extremadamente importante para que los racimos completen su maduración, una fase que comienza con el envero y en el que la vid prefiere un ambiente seco, con un ligero déficit hídrico que favorece la calidad de las cosechas en contra de lo que sucede con los excesos de lluvia, que predisponen a los racimos a la pudrición. En efecto, se sabe que los eventos de sequía tienen menos incidencia sobre la acumulación de azúcares y el crecimiento de las bayas cuando se producen tras el envero y que en cambio, la caída de los niveles de malato es más acusada cuando la sequía afecta a la vid antes del envero (Keller *y col.* 2006).

En el período que nos ocupa, los meses de julio, agosto y septiembre fueron los menos lluviosos en la Ribeira Sacra, con unos promedios de 23, 20 y 31 mm respectivamente, si bien es cierto que los valores de los diferentes meses pueden variar notablemente con las subzonas y los años. Agosto fue el mes más seco del período, y hemos observado que en las últimas campañas septiembre fue más seco que julio. Las diferencias por subzonas no fueron demasiado importantes en este período, aunque Quiroga-Bibeí siempre fue la que acumuló menos precipitaciones estivales.

En las zonas vitícolas gallegas, normalmente la duración de esa fase final del período de maduración y la fecha de vendimia, depende del momento

en que se reanudan las precipitaciones equinocciales de otoño, coincidiendo con el desplazamiento del anticiclón de las Azores (Hernández y Rodríguez, 2006). El adelanto de las lluvias puede obligar a adelantar las vendimias, por los riesgos que comportan para la calidad de la cosecha. En efecto, aunque en ocasiones una precipitación moderada inmediatamente antes de la vendimia puede ser beneficiosa porque aumenta el tamaño de las bayas –y, por tanto, la cosecha– también sabemos que si aumenta la cantidad de lluvia se produce una dilución de su contenido en ciertos solutos (azúcares, ácidos, antocianos, taninos, etc...) y puede terminar con el rajado de las bayas y la aparición de la botritis (Keller *y col*, 2006).

Las precipitaciones se reanudaron tras el período estival, a principios de octubre, y solo en contadas ocasiones lo hicieron después (a partir del 22 de octubre en 2011).

Para finalizar este apartado, vamos a presentar de forma comparada (Tabla 29) los valores obtenidos para temperaturas y precipitaciones en el período 2009-2012 que nos ocupa, lo que permite apreciar la variabilidad espacial e interanual del clima de la Ribeira Sacra en estos años.

Tabla 29. Valores medios de temperatura y precipitación para el período 2009-2012 registrados en las estaciones de Meteogalicia.

Estación MeteoGalicia	Ta	Te	Pa	Pe	año	Ta	Te	Pa	Pe	% Pe/Pa
P.Boga	13,3	15,9	718	386	2009	12,7	15,4	1088	274	25
Marroxo	11,9	14,6	681	346	2010	11,6	15,5	946	307	32
S.Fiz	12,5	15,3	951	325	2011	13	16,3	664	218	32
A Millara	13,2	16,2	906	440	2012	12,6	15,7	697	319	45
S.Clodio	13,3	16,5	855	402	media	12,5	15,7	849	279	33

Ta: temperatura media anual; **Te:** temperatura efectiva; **Pa:** precipitación anual; **Pe:** precipitación efectiva.

En el caso de la variación espacial encontramos que, efectivamente, hay diferencias de cierta entidad entre los valores de esos parámetros entre las 5 estaciones que –en principio– podrían servir para diferenciar distintos mesoclimas. Estas diferencias son notables tanto en el caso de la Pe entre la estación más seca (San Fiz, con 325 mm) y la más húmeda (A Millara, con 440 mm) para el período 2009/2012, como en el caso de la Te entre Marroxo (14,6 °C) y San Clodio (16,5 °C), una diferencia de 1,9 °C que supone un 12 %.

También son importantes las variaciones entre campañas, y así, la correspondiente al año 2011 fue mucho más cálida y sobre todo seca que las otras tres que, por lo demás presentaron valores bastante semejantes tanto en lo que atañe a la temperatura como a la precipitación efectiva. En efecto, la Te del año 2011 fue de 16.3 °C frente al promedio (15.7 °C) y la Pa y la Pe fueron del orden de un 20 % inferiores al promedio correspondiente (849 y 279 mm, respectivamente). En cualquier caso, y a pesar de esas diferencias, se puede apreciar que el año 2009 fue más seco y frío que el 2010 y que este, a su vez, también fue más seco y frío que el año 2012.

Como resumen del apartado de precipitaciones, apuntar como aspectos más destacados la existencia en el ámbito territorial de la DO Ribeira Sacra de una cierta variabilidad temporal y espacial que disminuye considerablemente cuando se utilizan los valores correspondientes a la precipitación efectiva, aunque por lo general siempre Amandi es la subzona más seca y Ribeiras do Miño la más lluviosa. Destacar en este sentido la escasez de precipitaciones registradas entre enero y abril de 2012.

Normalmente la Pe representa aproximadamente un tercio de la Pa, lo que nos indica que la mayor parte de esa precipitación se registra durante el período en que las plantas permanecen en parada vegetativa y por lo tanto, apenas resulta aprovechable por la vid.

Otro aspecto a destacar es la escasez de precipitaciones durante los meses estivales y en septiembre (que por lo general siempre resulta más seco que junio), ya que lo habitual es que la reanudación de las precipitaciones tras el período estival se retrase hasta que comienza el mes de octubre.

Ya por último, decir que –en general– en la D.O. Ribeira Sacra la distribución de las precipitaciones a lo largo del año resulta muy adecuada para el cultivo de la vid y favorece una producción de calidad, aunque ocasionalmente pueden producirse ciertas situaciones (sequías inoportunas, adelantos en la reanudación de las precipitaciones otoñales,...) que pueden llegar a tener una cierta incidencia en la buena marcha del ciclo de la vid y/o la calidad de la cosecha.

INDICES CLIMÁTICOS

El cálculo de los índices climáticos tiene como finalidad caracterizar el potencial climático de una región, estrechamente vinculado a su aptitud para un determinado cultivo, la vid en nuestro caso; así pues, persigue establecer distintos aspectos como la capacidad productiva de una zona, sus condiciones para la maduración de la uva, su vocación varietal y vinícola o el riesgo de la planta a contraer enfermedades (Tonietto y Carbonneau 2004, Jones *y col.*, 2012). Con el objetivo de lograr un acercamiento a la caracterización climática de la Ribeira Sacra y sus subzonas, se han calculado los Índices climáticos de Winkler (IW), Huglin (IH) y el Índice del Frío Nocturno (IF) siguiendo los criterios indicados en materiales y métodos.

Como indicábamos en aquel apartado, los métodos establecidos originalmente consideran el período abril-septiembre para el cálculo de los dos primeros índices, un período que no parece de aplicación en nuestra zona, en la que la brotación de la vid se produce en el mes de marzo. Esta realidad nos ha llevado a calcular estos índices tanto desde el 1 de abril al 30 de septiembre (método original) como teniendo en cuenta el mes de marzo; para ello, hemos considerado dos períodos, uno desde el 1 de marzo al 30 de septiembre, que si bien es cierto podría ajustarse mejor a la realidad de la Ribeira Sacra, no permite la comparación de nuestros resultados con los datos obtenidos previamente para otras zonas vitícolas en las que estos índices han sido calculados de acuerdo con el método tradicional, y otro desde el 15 de marzo al 14 de septiembre, que adelanta en 15 días el período original de los métodos sin modificar el número de días totales a considerar. En la Tabla 12 presentamos los resultados obtenidos para los Índices de Winkler, Huglin y Frío Nocturno en estos tres períodos.

Sin entrar en mayores consideraciones, queremos dejar abierta una puerta al debate sobre la necesidad de modificar los criterios utilizados para elegir el rango temporal de los datos utilizados para calcular los Índices climáticos de Winkler y Huglin (o al menos los rangos que delimitan las diferentes categorías en las escalas utilizadas para clasificar los diferentes climas) para tratar de mejorar su adaptación a las distintas realidades climáticas de las regiones vitícolas, considerando para cada una de ellas

aquellos periodos temporales que respondan realmente al rango que delimita el periodo vegetativo de la vid en la zona de que se trate.

Sin perder de vista esta problemática, vamos a enfocar la discusión en función de los resultados obtenidos para los índices climáticos en los tres periodos considerados, por más que las conclusiones generales las debamos realizar fundamentalmente en base a los resultados alcanzados para el periodo abril-septiembre por ser éste el utilizado de forma general en los estudios sobre caracterización de climas. Así, en la Tabla 30 –como haremos luego para la Tabla 31- mostramos los resultados obtenidos para los Índices de Winkler (IW) y Huglin (IH) para esos periodos, junto a los correspondientes al Índice del Frio Nocturno (IF), calculado en todos los casos para el mes de septiembre y, por tanto, con el mismo valor en todos los casos.

Tabla 30. Índices de Winkler (IW), Huglin (IH) e Índice del Frio Nocturno (IF) para la D.O. Ribeira Sacra en los tres periodos temporales considerados.

Período	IW		IH		IF	
01 mar- 30 sep	1648	T	2803	MC	12,2	F
15 mar-14 sep	1521	T	2529	C	12,2	F
01 abr- 30 sep	1596	T	2634	C	12,2	F

MC: muy cálido, **C:** cálido, **T:** templado, **F:** frío.

Tal y como se puede observar en la tabla 30, los resultados obtenidos para el Índice de Winkler clasifican a la Ribeira Sacra como una región templada con independencia del periodo temporal que consideremos. Sin embargo -y como cabía esperar- para el Índice de Huglin, cuando se calcula para el periodo 1 de marzo-30 de septiembre se obtiene un resultado que clasifica a esta zona como muy cálida, frente a la clasificación de cálida que resulta del cálculo de este índice en las otras dos situaciones.

En este sentido, y considerando la Ribeira Sacra en su conjunto, podemos concluir que el valor obtenido para el Índice de Winkler (1.596) clasifica nuestra zona de estudio dentro de una región templada o zona II de Winkler, que se caracteriza por su capacidad potencial para la elaboración de vinos de calidad, aromáticos y finos (Winkler *y col.*, 1974).

El valor obtenido para el Índice de Huglin (2.634) caracteriza el clima de la Ribeira Sacra como cálido. Se trata de un índice que proporciona una medida de la idoneidad del clima de una zona para el cultivo de la vid y considera que valores por encima de 1.800 indican posibilidades del cultivo de la vid muy buenas. Hernández Mañas que fue pionero en la utilización de este índice en Galicia, considera que resulta imposible el cultivo de la vid en zonas con un Índice de Huglin inferior a 1.500 (Hernández, 1998). Blanco Ward *y col.* (2007) han obtenido valores de IH para Galicia de entre 1.454 y 2.512, lo que indica que la Ribeira Sacra, es una de las zonas vitivinícolas más cálidas de Galicia.

El último de los índices empleados en este trabajo es el Índice del Frío Nocturno (IF) que informa –indirectamente– sobre la amplitud térmica diaria durante el mes de la maduración. Efectivamente, hay ciertos autores (Gladstones, 1992; Crespy, 2010; Crespy, 2013) que sostienen que los efectos de la temperatura sobre la calidad de las vendimias, estarían más relacionados con la amplitud térmica diaria que con las temperaturas medias. Según estos autores conviene que la amplitud térmica diaria (salto térmico) sea muy alta (al menos 8 °C y, preferiblemente, 10 °C) durante el período de maduración para que las uvas aumenten su contenido en fenoles y taninos. Dicho salto térmico es mayor en las situaciones en que la temperatura media en la época de vendimia es inferior a 15 °C, porque serían las temperaturas mínimas (que casi siempre se corresponden con el período nocturno) las que ejercerían un efecto reductor más acusado sobre el valor de la temperatura media resultante; por esta razón, normalmente los vinos con un mayor contenido en antocianos se obtienen en áreas en las que la temperatura media durante el mes de la vendimia está por debajo de los 15 °C.

Por lo que respecta a este índice, indicar que hemos obtenido un valor promedio para la Ribeira Sacra de 12,2, propio de los climas donde las noches son frías durante el período de maduración. Esa circunstancia –como ya hemos dicho– favorece la acumulación de metabolitos secundarios como aromas y polifenoles, que mejoran el color y el aroma del vino y por lo tanto su calidad final, determinando entre otros aspectos, el potencial de las uvas para la elaboración de tintos de crianza (Huglin y Schneider, 1998; Jones y Davies,

2000). Tenemos así que, analizada en su conjunto, la comarca vitícola de la Ribeira Sacra reúne unas condiciones óptimas para la elaboración de vinos de calidad. En la Tabla 31 se muestran los resultados obtenidos para estos tres índices en las cinco subzonas de la Ribeira Sacra en el período 2009-2012.

Tabla 31. Índices de Winkler (IW), Huglin (IH) y del Frío Nocturno (IF) para las subzonas de la D.O. Ribeira Sacra en los tres periodos temporales considerados.

01 marzo – 30 septiembre							01 abril - 30 septiembre						15 marzo – 14 septiembre					
Sub	IW		IH		IF		IW		IH		IF		IW		IH		IF	
AM	1746	TC	2928	MC	12,4	F	1686	TC	2727	MC	12,4	F	1558	T	2728	MC	12,4	F
RS	1611	T	2729	MC	12,2	F	1541	T	2586	C	12,2	F	1465	T	2432	C	12,2	F
RM	1603	T	2795	MC	12,7	F	1557	T	2632	C	12,7	F	1480	T	2492	C	12,7	F
CH	1595	T	2733	MC	12,4	F	1547	T	2550	C	12,4	F	1457	T	2443	C	12,4	F
QB	1683	TC	2830	MC	11,4	MF	1639	T	2637	C	11,4	MF	1558	T	2549	C	11,4	MF

MC: muy cálido, **C:** cálido, **TC:** templado-cálido, **T:** templado, **F:** frío

En este caso, debemos indicar que las subzonas de Ribeiras do Sil, Ribeiras do Miño y Chantada tienen un comportamiento similar y que se corresponde exactamente –para cualquiera de los periodos estudiados y para los tres índices- con la clasificación establecida previamente para la Ribeira Sacra en su conjunto.

La subzona de Quiroga-Bibei se aparta de la pauta general en el caso del IW cuando se calcula entre el 1 de marzo y el 30 de septiembre, que se clasificaría –al igual que ocurre con Amandi- como templado-cálida (TC), y del Índice de Frío nocturno que sería muy frío (MF) en vez de frío (F) como ocurre en el resto de las subzonas.

Pero es sin duda la subzona de Amandi la que se diferencia en mayor medida del resto de la D.O., mostrando una tendencia general hacia valores más cálidos; efectivamente, con independencia de cuál sea el periodo de tiempo utilizado para su cálculo, esta subzona siempre presenta valores para el Índice de Huglin más elevados (muy cálido MC o templado-cálido TC) y algo similar ocurre con los valores que se obtienen al calcular el Índice de Winkler (tipo III) para el período considerado originalmente por este autor (1 de abril-30 de septiembre) o el que proponemos en este trabajo (1 de marzo-30 de septiembre).

A modo de resumen, diremos que, atendiendo a los valores del Índice de Winkler, la mayoría de las subzonas de la DO Ribeira Sacra tienen un clima de tipo templado (tipo II de Winkler). La subzona de Amandi se diferencia de las demás por tener un clima algo más cálido (templado-cálido o de tipo III en la escala de Winkler), mientras que la subzona de Quiroga-Bibeí presenta un clima algo más templado si atendemos a los valores de su Índice de Winkler (1.639, muy próximo en cualquier caso al 1.686 de la subzona de Amandi).

Ese carácter más cálido de la subzona de Amandi favorece la acumulación de azúcares en las uvas (a costa de la pérdida de acidez en ciertas ocasiones), con las que se pueden elaborar vinos finos de buena calidad siempre que se eviten los suelos más fértiles y se limiten las producciones; es un clima que además, también permite obtener excelentes vinos dulces naturales o de crianza.

Diversos autores (Duchêne y Schneider, 2005; Hall y Jones, 2010; Jones *y col.*, 2012) han estudiado el IH en distintas regiones vitivinícolas del mundo, llegando a la conclusión de que no puede haber una gran variación de este índice dentro de una misma región, sin que estas diferencias se atribuyan a las condiciones ambientales y a la orografía de cada zona, motivo que podría explicar la diferencia entre la subzona de Amandi y el resto.

Los valores obtenidos para el Índice del Frío nocturno (IF), que como indicamos da una idea de las condiciones de maduración y del desarrollo de los metabolitos secundarios (aromas y fenoles) de la baya, permiten cuantificar las diferencias entre Quiroga-Bibeí y las otras subzonas, ya que es la única en que las noches son muy frías (frías en las otras subzonas).

Ambos resultados son muy positivos desde el punto de vista de la elaboración de vinos de calidad si tenemos en cuenta que la combinación de días cálidos (IH) junto con noches frescas (IF), favorece una óptima maduración de la uva aportando una alta calidad a la misma (Kliewer y Torres, 1972; Tonietto y Carbonneau, 2004).

FENOLOGIA

En la Tabla 32 y la Figura 41 se muestran los resultados obtenidos a partir de las observaciones fenológicas realizadas para la variedad *Mencía* durante el período 2009-2012 en las parcelas objeto de estudio siguiendo el calendario y la metodología descritos en el apartado material y métodos.

Tabla 32. Fechas en las que se producen los estados fenológicos estudiados para la variedad *Mencía* en cada subzona y año de estudio.

Año	Subzonas	Amandi	R. Sil	R. Miño	Chantada	Quiroga-Bibei
2009	Brotación	12-24 mar	10-23 mar	13-25 mar	15-30 mar	09-20 mar
	Floración	24 may-02 jun	27 may-08 jun	31 may-12 jun	04-15 jun	22 may-02 jun
	Cuajado	03-11 jun	09-14 jun	13-17 jun	16-21 jun	03-12 jun
	Envero	01-04 ago	04-09 ago	07-10 ago	09-12 ago	04-07 ago
	Vendimia	09-12 sep	12-16 sep	19-24 sep	22 sep-01 oct	16-18 sep
2010	Brotación	10-26 mar	8-25 mar	12-25 mar	12-27mar	01-12 mar
	Floración	17-30 may	27 may-02 jun	31 may-9 jun	01-10 jun	16-30 may
	Cuajado	31 may-11 jun	03-13 jun	10-14 jun	11-16 jun	31 may-11 jun
	Envero	30 jul-02 ago	01-05 ago	06-09 ago	07-10 ago	29 jul-02 ago
	Vendimia	09-15 sep	18-30 sep	25-29 sep	21 sep-02 oct	20-25 sep
2011	Brotación	10-25 mar	11-28 mar	12-26 mar	16 mar-04 ab	10-22 mar
	Floración	18-30 mayo	22 may-02 jun	28 may-12 jun	03-15 junio	17 may-02 jun
	Cuajado	31 may-10 jun	03-13 jun	13-20 jun	16-26 jun	03-13 jun
	Envero	29 jul-2 ago	30 jul-03 ago	02-07 ago	05-09 ago	27-30 jul
	Vendimia	03-15 sep	13-23 sep	19-20 sep	18 sep-03 oct	11-19 sep
2012	Brotación	01-14 ab	06-16 ab	13-27 ab	11-30 ab	04-22 ab
	Floración	31 may-11 jun	03-12 jun	01-11 jun	7-17 jun	31 may-11 jun
	Cuajado	11-19 jun	13-20 jun	12-21 jun	18-28 jun	12-22 jun
	Envero	10-ago	11-ago	12-ago	13-ago	14-ago
	Vendimia	14-17 sep	15-25 sep	20 sep-05 oc	20 sep-03 oct	21 sep-02 oct

De su observación se pueden destacar las importantes diferencias entre las fechas en que ocurren las etapas iniciales del ciclo fenológico de la vid en la

campana de 2012, que se retrasan casi un mes en relación a las correspondientes a las campañas de 2009, 2010 y 2011 que, por su parte, muestran un comportamiento muy similar entre sí. Debemos precisar aquí que las fechas a las que hacen referencia los esquemas diagramáticos incluidos en la figura 41 se corresponden con las del momento en que se inicia esa fase en la zona más precoz y la más tardía, y no a la del inicio y fin de esa determinada fase del ciclo vegetativo.

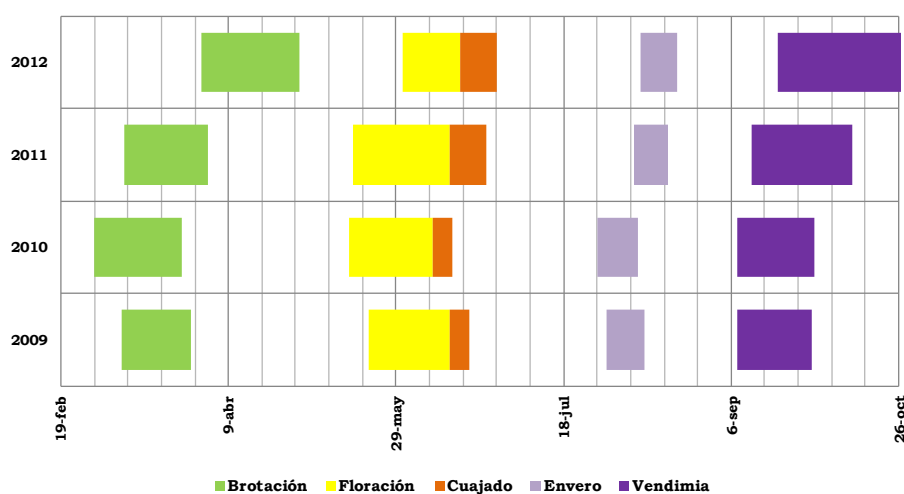


Figura 41. Periodos de inicio de los principales estados fenológicos de la *Mencía* (2009-2012).

Esta realidad nos lleva a analizar con detalle la evolución de los fenómenos meteorológicos en esos meses iniciales del ciclo para tratar de identificar las posibles causas de estas diferencias de comportamiento para aquel año. Y se podría buscar una explicación a esas eventuales diferencias en la desigual evolución de las temperaturas, la eventual incidencia de posibles episodios de heladas, la diferente evolución de las precipitaciones o –más probablemente- en una combinación de estos tres tipos de factores que pueden haber contribuido en mayor o menor medida a esta situación.

Empezaremos por analizar la evolución de la temperatura al principio del ciclo, que aparece reflejada en la Figura 42 en la que se representa la

acumulación de calor al principio de cada una de las cuatro campañas vitícolas. En esa figura se aprecia con claridad que una de las peculiaridades de la campaña de 2012, reside en que al inicio de esa campaña se produce una parada en el aumento de las temperaturas (y por tanto en la acumulación de calor) durante todo el mes de abril. Sin embargo, y como quiera que en el año 2009 ocurre algo similar (la acumulación de calor se detiene hacia el 19 de marzo y no vuelve a recuperarse hasta la última semana de abril) sin que se vea reflejada esa circunstancia en la cronología de la brotación, parece poco probable que puedan ser estas diferencias en la acumulación de calor en los estadios iniciales del ciclo vegetativo las responsables –al menos por sí solas– del desfase detectado en el ciclo fenológico de la *Mencía* en la campaña 2012.

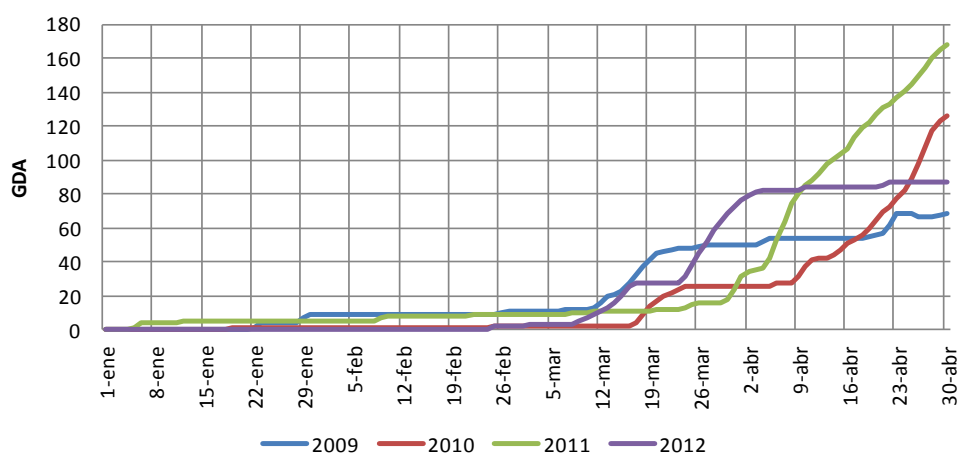


Figura 42. Grados Día Acumulados (GDA) a lo largo del período 2009-2012.

Descartada esta primera posibilidad, se podría pensar en la incidencia de los eventos de frío y heladas que hayan tenido lugar durante los años de estudio. Se trataría de ver si hubo o no diferencias de consideración entre el año 2012 y los otros tres años en lo que a estos eventos se refiere.

En la Figura 43 se recoge –de forma comparada para los cuatro años– la evolución de las temperaturas mínimas diarias (promedio para todas las estaciones disponibles) en el comienzo del ciclo, sin que se pueda deducir

tampoco en este caso que exista ningún tipo de evento que diferencie las condiciones meteorológicas que se produjeron al inicio de la campaña de 2012 de las habidas en las campañas anteriores.

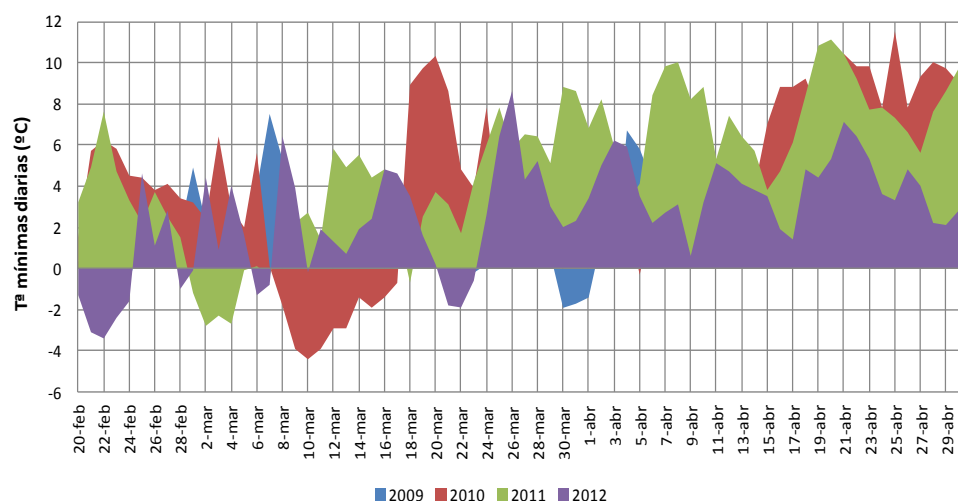


Figura 43. Heladas y eventos de frío al comienzo del ciclo.

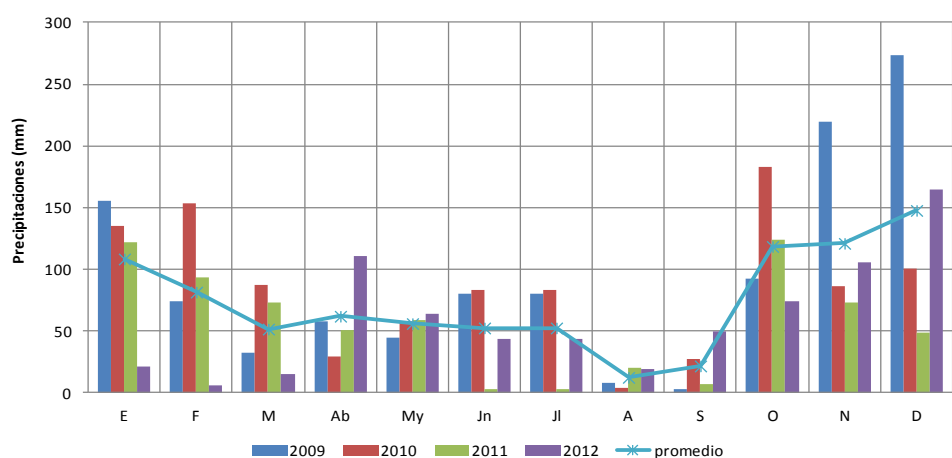


Figura 44. Evolución mensual de las precipitaciones (mm).

Por el contrario, donde sí se ha producido una clara diferencia entre la campaña de 2012 y las que le precedieron, es en la precipitación registrada en los primeros meses del año, como se puede ver en las Figuras 44 y 45, que ilustran, respectivamente, la evolución mensual de las precipitaciones en los

años 2009 a 2012 y la precipitación acumulada en cada uno de esos años.

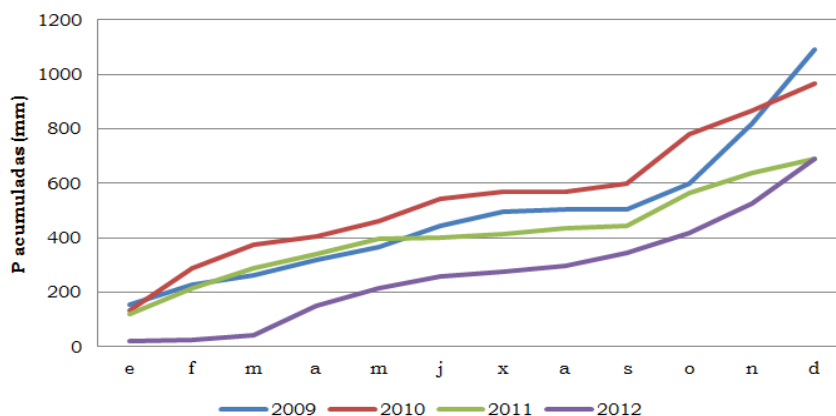


Figura 45. Precipitaciones acumuladas (mm).

En efecto, en estas figuras se puede apreciar con claridad que los meses de enero, febrero y marzo de 2012 fueron extremadamente secos en todos los sectores de la Ribeira Sacra, donde apenas se acumularon 42 mm en promedio en el transcurso del primer trimestre, lo que -con toda probabilidad- debió de comprometer el arranque del ciclo en ese año y explicaría el desfase y el retraso en la brotación sufrido con respecto a otras campañas.

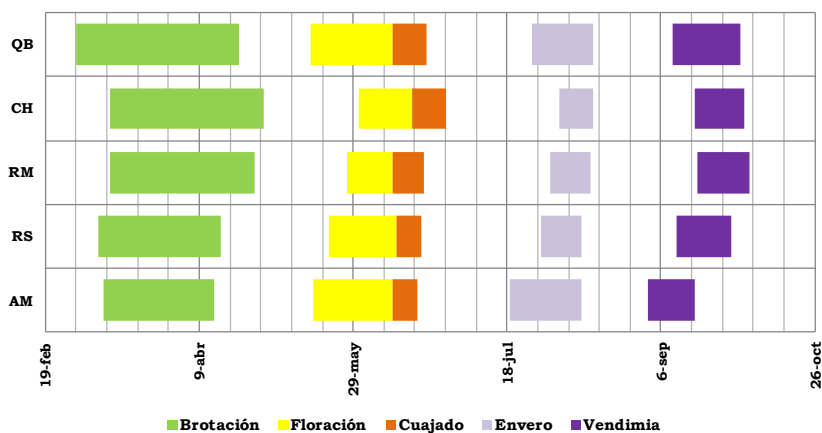


Figura 46. Fechas de inicio de las distintas fases fenológicas en cada subzona.

Por lo que respecta a las diferencias entre las distintas subzonas, en lo

que al ciclo fenológico se refiere (Figura 46), hay que decir en primer lugar que no son muy notables, aunque la subzona de Chantada –y en menor medida también Ribeiras do Miño– siempre presenta un cierto retraso en la aparición de los principales estados fenológicos durante las cuatro campañas. En cualquier caso, la vendimia es la que ha marcado más diferencias entre subzonas, siendo la más temprana en la subzona de Amandi donde se puede vendimiar ya a partir de la primera quincena de septiembre, y las más tardías las de las subzonas de Ribeiras do Miño y Chantada, en las que pueden prolongarse hasta principios de Octubre.

Duración del ciclo y exigencias de calor

El promedio de duración del ciclo de la *Mencia* (días transcurridos desde la plena brotación hasta la fecha de vendimia) en las cuatro campañas estudiadas en la D.O. Ribeira Sacra, fue de 181 días. En prácticamente todas las subzonas, el ciclo más corto correspondió al año 2012, que –como ya hemos visto– comenzó con casi un mes de retraso por la falta de lluvias en los meses previos a la brotación; y aunque ese retraso se ha ido recuperando progresivamente, nunca llegó a recuperarse del todo. De hecho, ha sido también la campaña de vendimia más tardía, con un retraso de –por lo menos– una semana con respecto a los otros tres años. Con un promedio de 195 días, la campaña de 2010 fue la que registró una mayor duración, resultando muy similares entre sí las campañas del 2009 y 2011 (Tabla 33).

Tabla 33. Variaciones en la duración del ciclo (días) de la *Mencia* en las diferentes subzonas y años.

Subzona	Amandi	R. do Sil	R. do Miño	Chantada	Quiroga-Bibei
Media	169	173	178	179	172
Mínima	156	162	160	162	163
Máxima	183	194	197	193	197
Campaña	2009	2010	2011	2012	2009-2012
Media	184	195	182	162	181
Mínima	172	173	174	156	169
Máxima	191	203	191	170	189

Si nos referimos ahora a las diferencias en la duración del ciclo por subzonas, podremos decir que, en general y para los años de estudio, apenas ha habido diferencias en el ciclo de la *Mencía*; así, en las subzonas de Quiroga-Bibei y Chantada el ciclo es prácticamente igual (172 y 173 días, respectivamente) y lo mismo sucede entre las subzonas de Ribeiras do Miño y Ribeiras do Sil (178 y 179 días, respectivamente). Y debemos resaltar que solo existen 10 días de diferencia entre la duración del ciclo en la subzona de Amandi (la que ha tenido el ciclo más corto, con 169 días) y la de Ribeira do Sil, la subzona que ha presentado el ciclo más largo.

Esas variaciones en la duración del ciclo están relacionadas por lo general con el calor acumulado a lo largo de las diferentes fases y etapas del mismo, que se suele cuantificar en base a los Grados Día Acumulados (GDA), utilizado con frecuencia para recabar información sobre las exigencias térmicas de los cultivos y de las plantas en general para alcanzar una determinada fase fenológica, otra forma más de cuantificar/expresar sus necesidades de calor.

Tabla 34. Variaciones en las exigencias térmicas (en GDA) para la maduración de *Mencía* en las diferentes subzonas y campañas en la DO Ribeira Sacra.

Subzona	Amandi	R.Sil	R. Miño	Chantada	Q. Bibei
Media	1697	1535	1563	1557	1630
Mínima	1620	1431	1461	1470	1594
Máxima	1786	1632	1621	1696	1754
Campañas	2009	2010	2011	2012	2009-2012
Media	1610	1593	1625	1559	1597
Mínima	1483	1470	1484	1431	1467
Máxima	1786	1723	1767	1696	1743

Esas exigencias, en el caso de la *Mencía* en las condiciones de la Ribeira Sacra y durante las cuatro campañas que duró este trabajo, se resumen en la Tabla 34. En ese período, la *Mencía* necesitó alrededor de 1597 GDA para completar la maduración, si bien hubo diferencias de cierta entidad entre subzonas, desde un mínimo de 1431 GDA en la subzona de la Ribeira do Sil en la campaña de 2012 hasta un máximo de 1786 GDA en la de Amandi en 2009.

Si observamos las diferencias entre años por lo que a la cantidad de GDA se refiere, veremos que la campaña del 2012 se aleja de las demás. En efecto, con 1559 GDA es, de forma muy notable, la que menor cantidad de GDA requiere, con unos 50 GDA menos que el promedio correspondiente al resto de las campañas, y eso a pesar de que la vendimia del 2012 se retrasó al menos una semana.

La Figura 47, que cierra este apartado, nos permite apreciar las diferencias entre las distintas subzonas tanto en lo que atañe a la duración del ciclo fenológico como en las exigencias de calor, que –como se puede ver– están inversamente relacionadas: las zonas donde la duración del ciclo se alarga se corresponden con aquellas en las que la acumulación de calor es menor y viceversa, con la clara excepción de la subzona de Ribeiras do Sil, que con la menor de las exigencias térmicas de toda la D.O. Ribeira Sacra para nada presenta el ciclo fenológico más largo de las subzonas que conforman la citada Denominación de Origen.

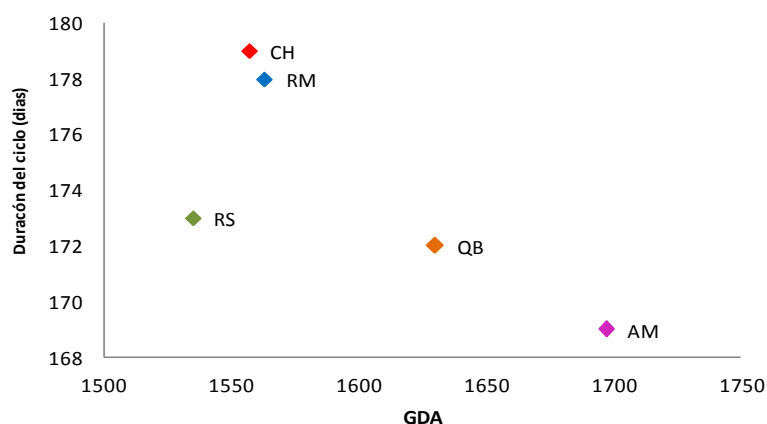


Figura 47. Exigencias térmicas y duración del ciclo fenológico de la *Mencia* en las subzonas de la D.O. Ribeira Sacra.

Tenemos así, que es en la subzona de Amandi en donde la maduración se produce más temprano (ciclo fenológico más corto) porque es también la zona en que las viñas reciben más calor (más GDA), seguida de Quiroga-Bibeí y Ribeiras do Sil. Chantada y Ribeiras do Miño presentan valores muy similares para ambos parámetros y son por lo general, las subzonas en donde el ciclo de la *Mencia* resulta más largo.

SUELOS

Como ya hemos indicado en el apartado de Material y métodos, los análisis de suelos se han realizado en los laboratorios de la Estación Fitopatológica do Areeiro (Excma. Deputación Provincial de Pontevedra). En la Tabla 35 presentamos, de forma resumida, las principales características de los suelos correspondientes a las distintas parcelas seleccionadas en nuestro estudio a lo largo de las distintas subzonas de la D.O. Ribeira Sacra; se trata de valores medios de sus principales propiedades fisicoquímicas en función de la naturaleza geológica del material original y de su profundidad.

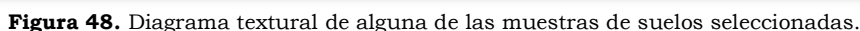
Tabla 35. Características de los suelos de las cinco subzonas de la D.O. Ribeira Sacra, atendiendo a su geología y su profundidad. Comparación de medias entre zonas, geología y profundidades.

Subzonas DORS	Chantada				Riberas do Miño						Amandi				Riberas do Sil				Qiroga-Bibei			
Geología	Olla de sapo		Granito		Pizarra		Esquistos		Granito		Olla de Sapo		Granito		Esquistos		Granito		Pizarra			
Profundidad	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
pH agua	5,4	5,3	5,6	5,0	5,4	5,4	5,1	5,1	4,3	4,3	4,9	4,7	5,0	5,1	5,5	5,3	4,9	4,6	4,8	5,2		
pH KCl	4,7	4,5	4,5	3,7	4,6	4,6	4,3	4,2	3,4	3,5	3,9	3,8	4,2	4,5	4,7	4,3	4,0	3,8	4,2	4,3		
% N	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,3	0,1		
% C	1,8	1,7	1,4	1,2	2,0	1,8	1,8	1,0	2,0	1,5	2,8	2,2	2,0	1,9	1,0	0,7	3,0	2,3	2,6	0,9		
C/N	14,4	14,1	10,0	12,0	13,4	12,1	11,5	10,8	13,4	12,8	12,7	13,0	13,4	13,3	9,4	6,7	13,0	12,9	10,1	9,9		
% MO	3,0	2,9	2,4	2,1	3,4	3,1	3,1	1,8	3,5	2,6	4,7	3,8	3,5	3,3	1,7	1,3	5,2	4,0	4,4	1,5		
% Arena	-	-	-	-	-	-	32,4	67,0	-	-	33,2	51,7	49,1	69,0	0,0	-	64,4	-	14,4	-		
% Limo	-	-	-	-	-	-	5,1	18,2	-	-	18,2	32,1	9,8	22,8	0,0	-	24,6	-	6,2	-		
% Arcilla	-	-	-	-	-	-	3,7	14,9	-	-	8,7	16,2	7,8	8,3	0,0	-	10,9	-	4,3	-		
% Grava	18,4	15,7	34,0	30,4	31,2	30,6	26,8	24,2	12,5	10,8	32,9	36,0	23,3	21,3	19,6	17,3	34,0	34,3	33,7	28,7		
Acidez (cmol.kg ⁻¹)	1,3	1,2	0,5	2,1	1,8	2,1	1,3	1,2	2,5	2,7	1,5	2,2	1,6	1,3	0,2	0,3	2,0	2,0	1,0	1,3		
Al _e (cmol.kg ⁻¹)	0,9	0,8	0,5	2,0	1,7	1,9	1,0	1,0	2,0	2,1	1,1	1,7	1,1	0,9	0,1	0,2	-	1,5	0,7	1,0		
H _e ⁺ (cmol.kg ⁻¹)	0,4	0,3	0,0	0,1	0,2	0,2	0,3	0,2	0,5	0,6	0,4	0,5	0,5	0,4	0,1	0,1	-	0,5	0,3	0,4		
Na _e (cmol.kg ⁻¹)	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1		
K _e (cmol.kg ⁻¹)	0,2	0,1	0,3	0,2	0,3	0,3	0,3	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2		
Ca _e (cmol.kg ⁻¹)	3,6	3,1	4,3	2,4	5,1	3,9	3,0	2,1	0,4	0,6	3,0	2,1	4,1	4,2	4,1	3,5	3,6	3,6	3,9	2,3		
Mg _e (cmol.kg ⁻¹)	0,8	0,7	1,1	0,8	0,6	0,7	0,7	0,4	0,1	0,1	0,9	0,6	1,1	1,0	1,2	1,3	1,4	0,9	0,8	0,5		
Ca/Mg	5,8	4,7	4,0	3,2	6,8	4,6	3,8	4,5	4,5	7,8	3,4	4,0	3,7	4,3	3,3	2,7	2,6	3,9	5,2	5,0		
Ca/K	18,4	19,7	13,7	10,9	13,8	12,1	9,7	9,4	4,1	7,1	19,7	16,9	29,1	26,8	32,4	34,5	20,8	22,4	17,6	11,6		
K/Mg	0,4	0,4	0,3	0,3	0,8	0,5	0,5	0,7	1,1	1,1	0,2	0,4	0,3	0,3	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3	0,4		
%Na	3,9	3,9	2,1	3,0	2,6	2,9	3,7	5,1	4,6	3,6	2,9	3,1	2,6	2,7	2,9	3,2	2,1	2,8	2,6	2,9		
%K	2,9	2,7	5,0	3,9	4,4	3,8	4,9	4,5	2,9	2,3	3,2	2,9	2,7	2,9	2,2	1,9	2,4	2,3	3,9	4,5		
%Ca	52,4	50,7	68,3	42,5	52,9	48,0	46,3	43,7	11,9	16,2	52,9	39,5	49,7	52,9	70,0	64,6	49,5	52,1	63,5	52,1		
%Mg	10,2	11,0	17,0	13,4	7,0	9,0	11,9	8,9	2,7	2,1	16,1	11,2	15,1	14,7	21,2	24,0	19,3	13,5	13,2	10,5		
Pa (mg.kg ⁻¹)	63	63	166	155	46	40	49	28	32	26	48	32	93	101	25	20	170	179	122	72		
CEC	6,1	5,3	6,3	5,7	8,1	7,1	5,5	4,1	3,2	3,5	5,7	5,2	7,1	6,8	5,8	5,5	7,4	6,9	6,0	4,5		
Zn (mg.kg ⁻¹)	2,3	2,2	2,7	1,5	2,4	2,2	3,7	3,0	2,0	2,5	5,7	3,7	3,1	3,3	2,6	2,2	6,7	5,0	10,2	0,5		
Cu (mg.kg ⁻¹)	66	61	52	46	32	24	105	43	41	23	65	52	111	89	65	62	67	58	61	45		
Mn (mg.kg ⁻¹)	16	16	58	51	38	43	39	32	15	23	56	57	38	45	108	110	44	31	116	35		

Profundidad 1: 0-30 cm; **profundidad 2:** 30-50 cm.

Propiedades físicas

Tal como se puede observar en la Figura 48, en los suelos analizados predominan las texturas gruesas franco-arenosas, que representan alrededor del 90% de las muestras analizadas, aunque también aparecen algunos suelos con textura franco-arcillo-arenosa e incluso una muestra de textura franca; se puede añadir, además, que no existen diferencias significativas entre las capas superficiales y profundas.



En los suelos estudiados, el contenido de materia orgánica es alto o muy alto, ya que un 64,9 % de las muestras superficiales y un 57,1 % de las profundas superan el umbral de 2,5 % de materia orgánica que se suele utilizar como referencia en viticultura (Crespy, 2007). Predominan las muestras con una relación C/N relativamente baja (el 62,2 % de las muestras superficiales y el 60,7 % de las muestras profundas tienen valores para la relación C/N comprendidos entre 7 y 13), lo que nos indica que la materia orgánica se recicla con rapidez; en cualquier caso hay que hacer notar que existe un porcentaje importante de muestras (el 37,8 de las superficiales y el 35,7 % de las profundas) en las que la velocidad de reciclado es más adecuada. Con valores de materia orgánica como los que acabamos de exponer, cabe esperar que los problemas de deficiencia de N resulten poco frecuentes, si bien es cierto que podrían ser frecuentes los problemas relacionados con los excesos de vigor que podrían limitar la calidad de las vendimias.

La mayoría de las muestras analizadas presentan un pH en agua fuertemente ácido (Delás, 2000), mientras que para el pH en KCl los promedios son de 4,25 para la capa superficial y 4,20 para la profunda, lo que nos hace pensar en la conveniencia de encalar la mayoría de las viñas estudiadas. También suelen presentar elevados contenidos en Al de cambio y, de hecho, en un 29 % de las muestras analizadas existe la posibilidad de que puedan aparecer problemas relacionados con los excesos de acidez; en cualquier caso, debemos significar que la vid es una planta muy tolerante a la presencia de aluminio (Conradie y Saayman, 1989).

Bases de cambio.

Aunque más de la mitad de las muestras analizadas presentan contenidos bajos o muy bajos en Ca cambiante, si atendemos al porcentaje de saturación en ese catión del complejo de cambio, se podrían distinguir dos situaciones bien distintas: por un lado un porcentaje apreciable de suelos (el 29,7 % de las muestras superficiales y el 35,7 % de las muestras profundas) en los que ese porcentaje está por debajo del 40 %, que es un valor que se suele considerar insuficiente en viticultura (Nicholas, 2004) y que se corresponderían con los suelos que se manejan de forma más tradicional, y por otro los suelos de las explotaciones más intensivas en las que ya se presta una cierta atención a la fertilización y que se encalan periódicamente (el 40,5 % de las muestras superficiales y el 28,6 % de las profundas), en los que el Ca representa entre el 60 y el 80 % de los cationes de cambio.

También predominan los suelos con niveles bajos (el 54,2 y el 50,0 % de las muestras superficiales y profundas, respectivamente) o muy bajos (29,7 y 35,7 %) de K, lo que lleva a que algo más del 50 % de las muestras estén por debajo del umbral de referencia para la saturación en este catión del complejo de cambio (4 %) que se suele utilizar como referencia en viticultura (Spring y col., 2003).

En lo referente al Mg, la situación es bien diferente, pudiéndose observar que, en general, los suelos estudiados presentan niveles altos de Mg (el 62,2 % de las capas superficiales y el 42,9 % de las profundas), lo que también se refleja en los porcentajes de saturación de Mg en el complejo de

cambio, que resultan excesivos en un porcentaje significativo de las muestras analizadas: el 14 % de los horizontes superficiales y el 12 % de los profundos, presentan valores por encima de los niveles de referencia (6-8 %) que se utilizan a la hora de programar la fertilización en los viñedos (Portela y Louzada, 2007). Esta situación hace que aumente la probabilidad de desequilibrios con otras bases de cambio que pueden comprometer la calidad de las vendimias.

Estos desequilibrios no lo son tanto en relación con el Ca (de hecho la gran mayoría de los suelos estudiados presentan valores de Ca/Mg que según Fregoni (1998) pueden considerarse adecuados para una viticultura de calidad) como con el K ya que más del 90 % de las muestras presentan valores para la relación K/Mg inferiores a 1, que de acuerdo con White (2003) se pueden considerar carenciales y que nos indican que hay muchas posibilidades de que las viñas puedan sufrir graves desequilibrios que pueden llegar a comprometer la calidad y la producción.

El contenido en fósforo asimilable resultaría suficiente o más que suficiente para el 89 % de las muestras de la capa superficial y para el 75 % de las de la capa profunda, siendo bajo para el resto de las muestras; en cualquier caso, hay que tener en cuenta que el fósforo no suele plantear problemas en viticultura y –de hecho– apenas hay referencias a situaciones de deficiencia de este elemento en la literatura vitícola.

El contenido en Cu de la mayoría de las muestras estudiadas es muy alto o excesivo, encontrándose niveles de Cu asimilable por encima del límite de toxicidad fijado por la legislación comunitaria (D.C. 86/278/C.E.E.) para suelos ácidos (50 mg de Cu.kg⁻¹) en casi un 60 % de las muestras de las capas superficiales analizadas.

Finalmente, decir que el contenido en Mn asimilable es también muy alto en la mayor parte de las muestras analizadas (> 75 %) y que también hay un porcentaje notable de suelos (un 29,7 % de las muestras superficiales y un 14,3 % de las profundas) en los que el contenido en Zn asimilable es muy elevado.

Con el objetivo de facilitar la interpretación de los resultados, se recurrió al análisis de componentes principales (ACP) en el que se utilizaron, en primer lugar, los promedios que presentaban diferencias significativas entre algunas

de las cinco subzonas analizadas. Tal como se puede observar en la Figura 49, los dos primeros componentes principales F1 y F2 explicaban en conjunto un 91,86 % de la varianza encontrada (54,25 % para F1 y 37,61 % para F2). El primer componente (F1) viene caracterizado por altos valores para la saturación en Na, la relación K/Mg y el contenido en Na_c que se agrupan en el lado positivo del eje, y por el contenido en Mn y la saturación en Mg_c que se distribuyen en el negativo. El segundo componente (F2) está caracterizado por la saturación en K, el % de gravas y el Zn en su lado positivo y por el contenido en Mg_c y la relación Ca/K en el negativo. En la citada figura se agrupan las subzonas vitícolas en función de su similitud en cuanto a la composición del suelo, y en ella se puede apreciar que los suelos correspondientes a las subzonas de Amandi y Ribeiras do Sil presentan propiedades fisicoquímicas bastante similares, pero distintas de los de cada una de las otras tres subzonas que integran la DO Ribeira Sacra.

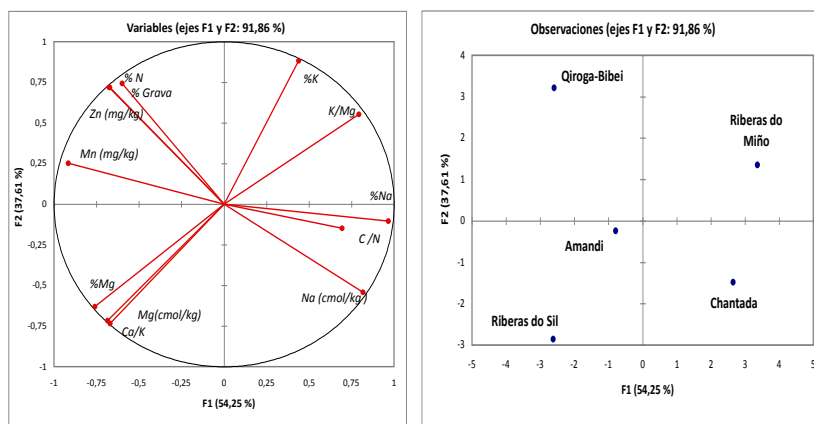


Figura 49. Análisis de componentes principales en función de la composición del suelo de las subzonas vitícolas de la D.O. Ribeira Sacra.

Se realizó un segundo ACP utilizando en este caso los promedios de los diferentes parámetros fisicoquímicos, que presentaron diferencias significativas cuando se agrupaban atendiendo a la naturaleza geológica del material original (granitos, esquisto, gneis y pizarras). En este caso (Figura 50) los dos primeros componentes principales F1 y F2, nos permitieron explicar un 91,24 % de la varianza (63,29 % para F1 y 27,95 % para F2). El primer componente (F1)

agrupaba a los suelos con valores elevados para la saturación en Na y el contenido en Na_c en el lado positivo del eje y con valores más bajos de P asimilable en el negativo. El segundo componente (F2) estuvo caracterizado por altos valores de Mn y K en su lado positivo y de la relación C/N en el negativo.

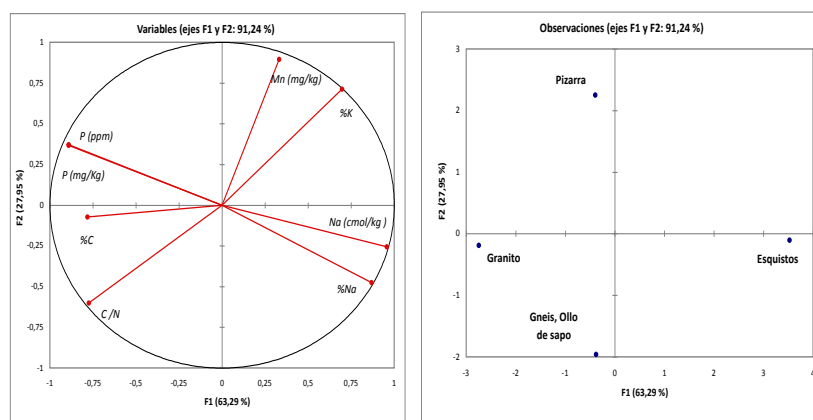


Figura 50. Análisis de componentes principales en función de la composición del suelo y su relación con la geología (Granito, Esquisto, Gneis o Pizarra).

También en este caso se establecen diferencias entre los suelos desarrollados en los sectores donde predominan los gneis y granito (que presentan bastantes similitudes en cuanto a sus parámetros fisicoquímicos) y los de las otras subzonas. El tratamiento estadístico también mostró que no aparecían diferencias significativas entre los valores correspondientes a las capas superficiales y las profundas salvo en el contenido en gravas, lo que nos indica que la gestión realizada a lo largo de los siglos por los viticultores de la zona, contribuye a homogeneizar el contenido del perfil reforzando el carácter antrópico de estos suelos, de tal forma que predominarán los horizontes plágicos y pueden ser calificados como verdaderos antrosoles. Por otra parte, el tratamiento estadístico sí que detectó diferencias muy significativas (nivel de confianza del 99,9 %) entre las diferentes subzonas (relación C/N, K/Mg, porcentaje de saturación en K y en Mg y contenido en Mn asimilable fundamentalmente) y en función de la naturaleza geológica del material original expresada a través de su relación C/N.

2. COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS MOSTOS

Como ya hemos dicho, en cada una de las parcelas seleccionadas y a lo largo de las cuatro campañas de estudio, se realizó –semanalmente– el seguimiento de la maduración de las bayas controlando los parámetros químicos de interés. Los resultados obtenidos para este seguimiento, se presentan como Anexo II, mientras que en la Tabla 36 se muestran los obtenidos para las muestras recogidas en el momento de la vendimia en cada subzona y año; los datos corresponden a los valores medios obtenidos en las vendimias de las tres parcelas consideradas en cada subzona.

Tabla 36. Composición química de los mostos de *Mencia* analizados en las distintas subzonas en el período 2009-2012.

Subzona	Año	°Brix	GAP	Azúcar (g/L)	Azúcar (g/kg)	Acidez total	pH
Amandi	2009	23,33	13,57	230,30	210,00	4,70	3,60
	2010	22,27	12,90	218,00	199,50	3,53	3,53
	2011	21,30	12,23	206,83	190,10	4,57	3,47
	2012	21,37	12,27	207,60	190,83	4,90	3,38
R. do Sil	2009	22,07	12,77	215,60	197,63	4,50	3,14
	2010	21,10	12,10	204,55	188,20	3,65	3,80
	2011	22,60	13,10	221,77	202,83	4,03	3,30
	2012	21,63	12,53	210,60	193,40	4,80	3,50
R. do Miño	2009	20,40	11,65	196,50	181,40	5,50	3,60
	2010	20,10	11,41	193,10	178,40	4,70	3,38
	2011	21,20	12,13	205,63	189,17	5,47	3,40
	2012	21,63	12,53	210,60	193,40	5,07	3,51
Chantada	2009	21,40	12,30	207,90	191,10	5,23	3,53
	2010	19,45	11,00	185,70	172,00	3,95	3,56
	2011	20,37	11,60	196,10	181,03	5,37	3,30
	2012	21,27	12,20	206,40	189,70	5,30	3,26
Q-Bibei	2009	21,60	12,50	210,30	193,10	4,93	3,40
	2010	22,47	12,97	220,27	201,53	3,90	3,29
	2011	22,53	13,03	221,03	202,20	4,97	3,44
	2012	20,37	11,63	196,30	180,97	5,33	3,25

Acidez total como ácido tartárico (g/L). **GAP:** grado alcohólico probable.

Con los valores medios de los resultados obtenidos para las cuatro campañas para °Brix, Azúcar (g/L), Acidez total y pH de las muestras de cada subzona, hemos realizado un análisis de correlación lineal (resultados en el Anexo III) y un análisis de varianza (ANOVA) con el objetivo de conocer las

posibles relaciones con los parámetros ambientales considerados en nuestro estudio y establecer el grado de significación existente entre ellos.

Del análisis de correlación lineal realizado, se puede destacar que el °Brix presenta una correlación muy alta con aromas totales y aromas ligados (con unos valores de R^2 de 0,9752 y 0,9150, respectivamente) y alta con estilbenos (R^2 0,8677) y aromas libres (R^2 0,7584), mientras que la Acidez total presenta una correlación muy alta con los flavonoles (R^2 0,9580) y los aromas libres (R^2 0,9018) y alta con los flavan-3-oles y aromas totales, que obtienen una R^2 de 0,8875 y 0,7369, respectivamente.

Sabemos (Jackson y Lombard, 1993) que ciertos factores como el clima, el suelo o el área geográfica, influyen en la composición química de los mostos; con el objetivo de ver cómo influyen en nuestros mostos, hemos realizado un análisis estadístico ANOVA (Tabla 37) para los factores año, subzona, exposición, altitud y temperatura así como para la interacción año/subzona; en la tabla, presentamos también –para el factor subzona– la comparación de medias para aquellos compuestos para los que ha habido significación.

Tabla 37. Valores medios y desviación estándar (SD) de los parámetros químicos estudiados y grado de significación para los factores año, subzona, exposición, altitud.

2009- 2012	Amandi		R. do Sil		R. do Miño		Chantada		Q-Bibei		Significación					
	media	SD	media	SD	media	SD	media	SD	media	SD	A	S	E	AL	T	SxA
°Brix	22,06 a	0,95	21,85 a	0,64	20,83 b	0,71	20,62 b	0,91	21,74 a	1,01	ns	**	ns	*	ns	*
Azúcar (g/L)	215,68 a	11,00	213,13 a	7,32	201,10 b	10,58	198,60 b	8,52	211,40 ab	15,8	ns	**	ns	*	ns	*
A. total	4,43 bc	0,61	4,25 c	0,51	5,18 a	0,38	4,96 a	0,68	4,78 b	0,62	***	*	ns	ns	ns	ns
pH	3,50	0,09	3,43	0,29	3,47	0,10	3,41	0,15	3,34	0,09	***	ns	ns	ns	ns	ns

Acidez total como ácido tartárico (g/L).

Como se puede ver, el factor año ha mostrado una significación muy alta ($P < 0.001$) para acidez total y pH, lo que concuerda con los resultados de Sandras *y col.*, (2012) que, además, encuentran significación para el °Brix. Por su parte, el factor subzona presentó una significación alta ($P < 0.01$) para el °Brix y, como era de esperar, para el azúcar, y una significación media ($P < 0.05$) para acidez total; estos resultados coinciden con los de Jackson y Lombard (1993), que afirman que la zona geográfica influye notablemente en estos factores. Por lo que respecta a la altitud, ha mostrado significación media con el °Brix al igual que la interacción SxA. Contrariamente a lo postulado por

Sadras *y col.*, (2013), que afirman que la temperatura tiene influencia sobre el pH y la acidez total, ni la exposición ni la temperatura presentaron significación con ninguno de los parámetros analizados.

3. CARACTERIZACIÓN BIOQUÍMICA DE LA VARIEDAD *Mencía*: EFECTO DEL TERROIR.

En este apartado trataremos la caracterización de la variedad *Mencía* en función de su composición fenólica, aromática y aminoacídica, así como los efectos que el *terroir* ejerce sobre estas características en las cinco subzonas de la D.O. Ribeira Sacra.

COMPOSICIÓN FENÓLICA DE LA *MENCÍA*

Con el objetivo de abordar el estudio acerca de la composición fenólica de las muestras de *Mencía* estudiadas en la Ribeira Sacra y el efecto que sobre su contenido ejercen los distintos factores ambientales considerados en este trabajo (precipitación, temperatura, exposición y altitud), y para facilitar su comprensión, hemos decidido presentar los resultados –y su discusión– en tantos apartados como familias de compuestos fenólicos hemos analizado, para mostrar luego, y esta vez de forma comparada, los resultados de aquellos análisis estadísticos que permitan caracterizar cada una de las cinco subzonas de la D.O. Ribeira Sacra en función de los contenidos que la variedad *Mencía* presenta en cada una de ellas para estos derivados de naturaleza fenólica. En este sentido, antocianos, flavonoles, flavan-3-oles, derivados hidroxicinámicos y estilbenos serán los apartados a considerar en este bloque temático.

ANTOCIANOS

En la Figura 51 presentamos el cromatograma de HPLC capturado a 546 nm para un extracto de piel de uva de una de las muestras estudiadas. En él aparecen numerados los picos correspondientes a los 19 compuestos que en base a sus espectros en DAD corresponden a derivados antociánicos.

Como se sabe, el orden de elución de los compuestos de naturaleza antociánica en cromatografía líquida cuando se realizan los análisis en fase inversa, está estrechamente relacionado con su polaridad, de tal manera que eluyen en primer lugar los componentes más polares (los derivados monoglucosilados) y posteriormente aquellos correspondientes a sus formas aciladas, que presentan menos polaridad; en este sentido, el orden de elución de los distintos compuestos junto con sus características espectroscópicas en UV-visible puede ser utilizado como un criterio para su identificación.

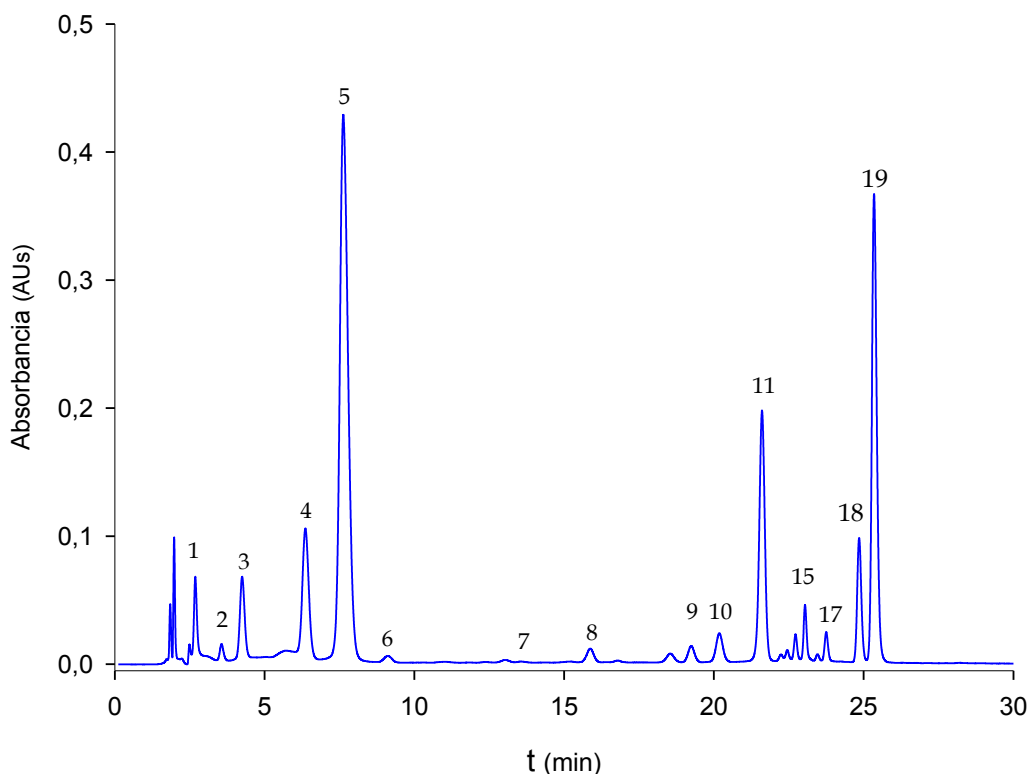


Figura 51. Cromatograma tipo de HPLC para un extracto antociánico de pieles de *Mencia* capturado a 546 nm. La identificación de los picos se muestra en la Tabla 38.

Atendiendo a estas características, y siguiendo el trabajo de Pomar *y col* (2005), hemos podido identificar un total de 16 derivados antociánicos, resultando imposible la identificación definitiva de los otros tres compuestos separados cromatográficamente que, de acuerdo con los criterios esgrimidos

por los citados autores, vamos a considerar como derivados cafeoilados en todos los casos y a los que hemos denominado AD-1, AD-2 y AD-3.

En la Tabla 38 se muestran los tiempos de retención en HPLC y las características espectrofotométricas en UV-visible (DAD) de los 19 derivados antociánicos separados. Así mismo, y con el objeto de facilitar su cita en tablas, figuras y –en ocasiones- texto, junto al nombre completo de cada compuesto, se añade su abreviatura.

Tabla 38. Tiempos de retención y características espectrales de los picos cromatográficos identificados.

pico	tR (min)	λ max (nm) DAD	Identificación	Abreviatura
1	2,7	278,4; 346; 526,9	Delfinidina-3- <i>O</i> -monoglucósido	D-3-G
2	3,6	280,8; 330,4sh; 516,5	Cianidina-3- <i>O</i> -monoglucósido	C-3-G
3	4,3	278,4; 339,1sh; 526,9	Petunidina-3- <i>O</i> -monoglucósido	Pt-3-G
4	6,4	279,6; 328sh; 517,2	Peonidina-3- <i>O</i> -monoglucósido	P-3-G
5	7,6	278,4; 345sh; 526,9	Malvidina-3- <i>O</i> -monoglucósido	M-3-G
6	9,1	278,4; 336,5sh; 526,9	Delfinidina-3- <i>O</i> -monoglucósido-acetato	D-3-G-acetato
7	13,6	280,8; 331,9; 514,8	Cianidina-3- <i>O</i> -monoglucósido-acetato	C-3-G-acetato
8	15,8	278,4; 341,4sh; 528,2	Petunidina-3- <i>O</i> -monoglucósido-acetato	Pt-3-G-acetato
9	19,2	282,0; 313,5sh; 525,7	Petunidina-3- <i>O</i> -monoglucósido-cafeato	Pt-3-G cafeato
10	20,2	280,8; 330,7sh; 519,7	Peonidina-3- <i>O</i> -monoglucósido-acetato	P-3-G-acetato
11	21,6	278,4; 348,6; 526,9	Malvidina-3- <i>O</i> -monoglucósido-acetato	M-3-G-acetato
12	22,2	282,0; 324; 519,7	?	AD-1
13	22,4	282,0; 315,7; 520,9	?	AD-2
14	22,7	282,0; 328,3; 535,5	?	AD-3
15	23,0	282,0; 314,2sh; 534,2	Delfinidina-3- <i>O</i> -monoglucósido- <i>p</i> -cumarato	D-3-G-cumarato
16	23,4	280,8; 314,8sh; 528,2	Cianidina-3- <i>O</i> -monoglucósido- <i>p</i> -cumarato	C-3-G-cumarato
17	23,7	280,8; 302sh; 534,2	Petunidina-3- <i>O</i> -monoglucósido- <i>p</i> -cumarato	Pt-3-G-cumarato
18	24,8	283,2; 314; 519,2	Peonidina-3- <i>O</i> -monoglucósido- <i>p</i> -cumarato	P-3-G-cumarato
19	25,3	282,0; 318,9sh; 534,2	Malvidina-3- <i>O</i> -monoglucósido- <i>p</i> -cumarato	M-3-G-cumarato

sh: hombro; ? : identidad no confirmada

Debemos hacer constar que junto a los dos máximos de absorción característicos de los antocianos (alrededor de 270-280 nm y de 500-550 nm, respectivamente) se han considerado también los hombros (en algún caso verdaderos máximos) existentes en la banda de absorción 300-350 por ser muy característicos en alguno de los derivados acilados.

En la Figura 52 se presentan –identificados mediante sus abreviaturas mostradas en la Tabla 38- los espectros UV-visible de cada uno de los

compuestos de naturaleza antociánica separados mediante HPLC adquiridos entre 260 y 600 nm con el detector de diodos (DAD).

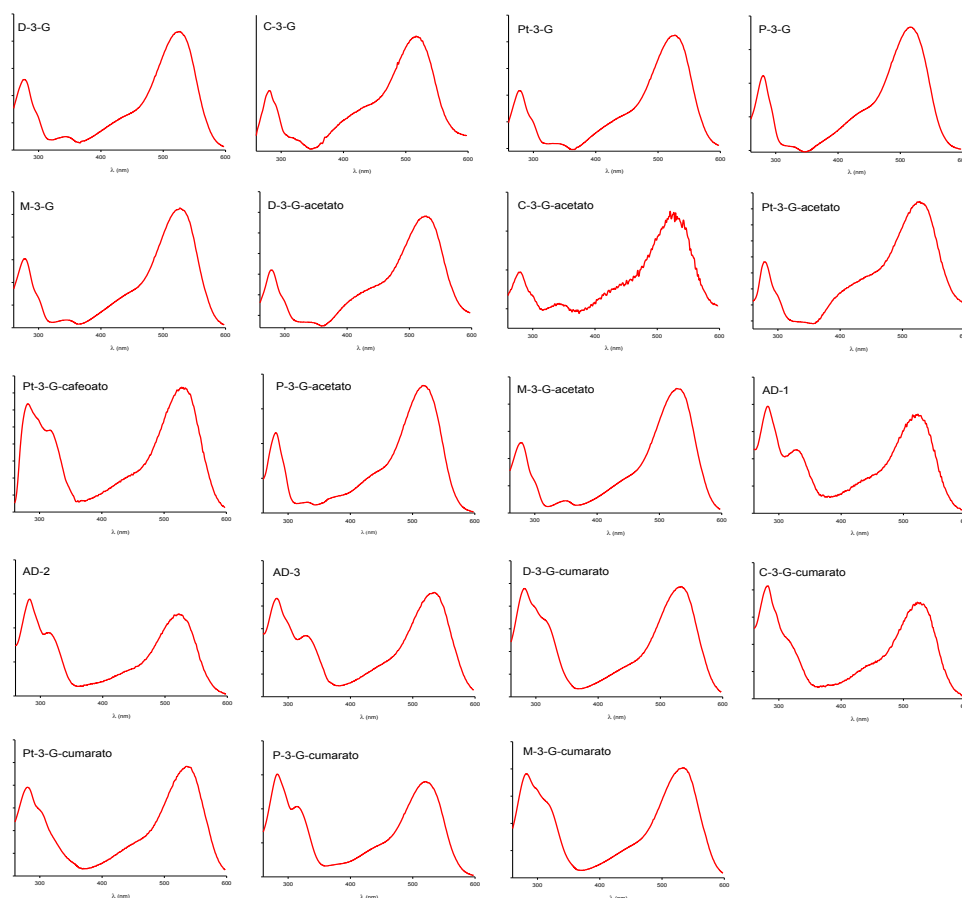


Figura 52. Espectros UV-vis en DAD (260-600 nm) de los compuestos antociánicos identificados. Las abreviaturas se corresponden con las de la Tabla 38.

A partir de los cromatogramas obtenidos para cada una de las muestras estudiadas, y en función del área cromatográfica de cada pico, se ha calculado –en la forma que hemos explicado en el apartado de materiales y métodos– la concentración (en mg/Kg de piel) de cada uno de los compuestos antociánicos aislados en cada subzona y para cada uno de los años estudiados. Con el objetivo de establecer las posibles relaciones con los diferentes parámetros climáticos estudiados y poder conocer así el grado de significación existente entre ellos, estos resultados fueron tratados luego estadísticamente. Para ello, y como primera aproximación, hemos realizado un análisis de correlación lineal

entre el contenido de antocianos de nuestras muestras y aquellos factores ambientales (T^a efectiva, amplitud térmica en la maduración, número de días con T^a media $\geq 20^{\circ}\text{C}$, número de días con T^a máximas $\geq 35^{\circ}\text{C}$, Índices de Huglin, Winkler y del Frío Nocturno), que “a priori” se puede esperar ejerzan una influencia sobre dicho contenido (Anexo III). Una vez realizado este análisis, podemos observar que para estos compuestos fenólicos existe una alta correlación con el Índice del Frío Nocturno (IF) con una R^2 de 0.814 y moderada, para la amplitud térmica en el mes de septiembre (R^2 0,6324).

Con posterioridad, hemos procesado nuestros datos mediante un análisis de la varianza (ANOVA). En la tabla 39 se muestran los valores de la concentración media y la desviación típica para las 19 antocianinas aisladas durante las cuatro campañas junto con la significación obtenida para los parámetros año (A), subzona (S), exposición (E), altitud (AL) y temperatura (T) y para la relación de interacción entre la subzona y el año (SxA). De la observación de la tabla se puede deducir que existe un importante efecto del año y la subzona, ya que ambos parámetros muestran significación para el 78,95 % de las antocianinas. El factor exposición también muestra una importante incidencia, pudiéndose observar la existencia de significación para el 52,63 % de los compuestos, una significación que se da para el 47,37 % de los compuestos para el parámetro altitud y en el 36,85 % de los casos cuando consideramos la temperatura. Debemos resaltar además, que el factor año ha mostrado una significación muy elevada ($P < 0.001$) para doce antocianinas (los monoglucósidos de la peonidina y la malvidina, y todos los derivados acilados con ácido acético y *p*-cumárico), una significación alta ($P < 0.01$) para el compuesto desconocido de tiempo de retención 22,4 (AD-2) y una significación media ($P < 0.05$) para dos de ellos, el monoglucósido de la cianidina y el supuesto derivado cafeoilado que hemos denominado AD-3. Por su parte, el factor subzona ha mostrado una significación muy alta para siete antocianinas, la malvidina-3-G-acetato, los derivados cumaroilados de la delphinidina, cianidina, petunidina y malvidina y los desconocidos AD-2 y AD-3; una significación alta para seis (cianidina-3-G, malvidina-3-G, cianidina-3-G-acetato, peonidina-3-G-cumarato, petunidina-3-G-cafeato y AD-1); y una significación media para dos de ellos, la peonidina-3-G y la delphinidina-3-G-

acetato. La exposición también juega un papel importante ya que presenta significación para 10 antocianinas, siendo esta muy alta en tres de ellas (peonidina-3-G, malvidina-3-G-acetato y petunidina-3-G-cumarato), alta en cuatro (cianidina-3-G, delphinidina-3-G-acetato, petunidina-3-G-cafeato y AD-3) y media en tres, los derivados cumaroilados de la peonidina y la malvidina y el compuesto AD-2. Si consideramos ahora el factor altitud, podemos observar que para dos antocianinas, la malvidina-3-G-acetato y la petunidina-3-G-cumarato, existe una significación alta y para otras siete (malvidina-3-G, delphinidina-3-G-acetato, peonidina-3-G-acetato, cianidina-3-G-cumarato, peonidina-3-G-cumarato, malvidina-3-G-cumarato y AD-1) un grado de significación medio. En el caso de la temperatura existe significación alta para dos compuestos antociánicos (petunidina-3-G-cumarato y AD-1) y significación media para cinco de ellos (malvidina-3-G, delphinidina-3-G-acetato, petunidina-3-G-acetato y los desconocidos AD-2 y AD-3). Cabe destacar que existen dos compuestos, la delphinidina-3-G-acetato y la petunidina-3-G-cumarato, para los que todos los factores estudiados presentan una alta significación y otros dos (los derivados monoglucosilados de la delphinidina y la petunidina), para los que ninguno de estos factores presentan diferencias significativas. El que la interacción subzona por año (SxA) se haya mostrado significativa para el 100 % de las antocianinas estudiadas y que presente un elevado grado de significación para once de ellas, pone de manifiesto la gran influencia ambiental que existe para el comportamiento de estos compuestos y, por tanto, el elevado efecto del *terroir* en la composición antociánica final de la *Mencia* de la Ribeira Sacra, ya que todos los años se han comportado de manera distinta para cada una de las subzonas consideradas. Como se puede ver, en todos los casos los compuestos mayoritarios han sido los correspondientes a los picos 5, 11 y 19 del cromatograma, los derivados de la malvidina que, como se sabe (Macheix *y col.*, 1990) constituyen la forma más estable de los antocianos y aumentan su concentración hasta la maduración, lo que indica el estado de madurez de las muestras utilizadas en nuestro estudio. Por su parte, los de la cianidina, los picos cromatográficos 2, 7 y 16 –y de forma particular su derivado acetilado– los menos abundantes.

Tabla 39. Concentración media (mg/kg) en el período 2009-2012 de los antocianos aislados y grado de significación de los factores año, subzona, exposición, altitud, temperatura y de la interacción entre el año y la subzona. Comparación de medias obtenida tras el análisis de Fisher LSD ($P < 0.05$) en función de las subzonas.

Antocianinas	AMANDI		RIBEIRAS DO SIL		RIBEIRAS DO MIÑO		CHANTADA		QUIROGA-BIBEI		Significación					
	media	SD	media	SD	media	SD	media	SD	media	SD	A	S	E	AL	T	SxA
D-3-G	636,5	204,3	1064,5	1535,1	898,4	736,6	761,5	377,6	961,5	747,8	ns	ns	ns	ns	ns	*
C-3-G	238,3 b	123,7	234,7 b	70,4	310,8 a	157,9	254,3 b	124,7	306,4 a	218,7	*	**	**	ns	ns	***
Pt-3-G	1115,0	393,0	1460,0	1425,9	1441,6	950,2	1232,6	494,0	1542,7	888,1	ns	ns	ns	ns	ns	*
P-3-G	1525,3 a	879,9	1460,1 b	720,6	1611,9 a	1128,8	1338,6 b	729,8	1186,3 c	312,1	***	*	***	ns	ns	**
M-3-G	7027,3 c	2420,9	8682,8 b	3509,5	8064,7 b	2937,3	8238,2 b	2759,0	9357,4 a	2400,1	***	**	ns	*	*	***
D-3-G-acetato	140,4 b	51,5	173,0 ab	68,9	200,5 a	91,3	200,2 a	110,2	190,8 a	59,9	***	*	**	*	*	***
C-3-G-acetato	53,4 b	21,9	52,8 b	29,6	61,1 a	32,7	59,6 ab	31,0	56,5 ab	24,2	***	**	ns	ns	ns	***
Pt-3-G-acetato	222,8	70,7	257,2	86,1	267,9	129,8	271,4	143,4	291,1	83,1	***	ns	ns	ns	*	***
P-3-G-acetato	381,2	166,6	367,9	130,6	403,9	161,8	453,7	318,7	339,1	103,4	***	ns	ns	*	ns	**
M-3-G-acetato	2266,6 c	813,3	2766,8 b	918,9	2828,1 b	945,4	2721,4 b	812,1	3235,5 a	1159,3	***	***	***	**	ns	***
D-3-G-cumarato	285,9 c	127,6	345,5 b	155,5	360,8 b	139,2	365,1 b	158,3	504,7 a	344,9	***	***	ns	ns	ns	***
C-3-G-cumarato	61,6 b	35,4	65,3 ab	38,2	72,4 a	35,5	68,1 a	35,6	69,2 a	31,3	***	***	ns	*	ns	***
Pt-3-G-umarato	158,5 c	55,5	221,2 ab	70,9	204,7 b	58,4	210,1 b	74,1	249,8 a	68,4	***	***	***	**	**	*
P-3-G-cumarato	601,1 c	329,0	604,0 c	231,8	741,5 a	403,5	653,4 b	278,8	598,2 c	120,1	***	**	*	*	ns	*
M-3-G-cumarato	2455,0 c	1111,7	3336,9 b	1732,6	3592,9 b	2100,5	3468,5 b	1560,4	4249,7 a	1864,2	***	***	*	*	ns	*
Pt-3-G-cafeato	236,9 b	7671,0	285,0 b	81,9	289,6 b	86,3	295,8 b	69,3	428,8 a	337,2	ns	**	**	ns	ns	***
AD-1	96,3 b	41,0	93,6 b	33,0	96,9 b	28,8	110,0 a	26,1	100,4 a	23,1	ns	**	ns	*	**	**
AD-2	122,2 b	54,3	108,7 c	39,9	128,7 b	44,2	115,1 c	40,5	152,0 a	55,7	**	***	*	ns	*	***
AD-3	172,4 b	87,6	188,8 b	82,6	167,1 b	73,5	276,3 a	106,4	246,9 a	138,1	*	***	**	ns	*	***
GLUCOSIDOS	10542,4	3739,2	12902,1	5516,2	12327,4	5708,5	11825,2	4289,6	13354,3	3936,2	***	ns	ns	ns	*	**
ACILADOS	7227,3 c	2659,6	8866,7 bc	3230,9	9416,1 b	3204,6	9268,7 b	2752,1	10712,7 a	3204,2	***	***	***	*	*	***
acetilados	3064,4 c	1005,4	3617,7 b	1085,5	3761,5 b	1217,8	3706,3 b	994,1	4113,0 a	1283,8	***	***	***	**	ns	***
cafeoilados	627,8 b	235,3	676,1 b	201,9	682,3 b	185,2	797,2 ab	164,8	928,1 a	403,5	**	***	**	ns	ns	***
cumaroilados	3535,1 c	1521,2	4572,9 b	2099,7	4972,3 b	2365,8	4765,2 b	1856,6	5671,6 a	2196,5	***	***	ns	*	ns	***
TOTAL	17769,7 c	7420	21768,8 b	6521	21743,5 b	8228	21093,9 b	7230	24067,0 a	8749	***	***	*	*	*	***

Valores con letras diferentes (a-c) en una misma fila indican diferencias significativas de acuerdo con el test Fisher ($P < 0,05$), Los asteriscos *,**,*** indican el grado de significación ($P < 0,05$, $P < 0,01$, $P < 0,001$ respectivamente); ns indica que no existen diferencias significativas.

Consideraremos ahora los resultados obtenidos del análisis estadístico de los datos cuando se agrupan los compuestos antociánicos en sus distintas familias, abordando de forma conjunta por un lado los derivados glucosilados y, por otro, aquellos que presentan algún tipo de acilación. Tal como se puede ver en la Tabla 39, para los primeros solo el factor año y el factor temperatura presentan significación, siendo ésta elevada en el primer caso y media en el segundo, mientras que para los derivados acilados, existe significación con todos los factores, siendo muy alta para el año, la subzona y la exposición, y media para la altitud y la temperatura. En cuanto a la interacción subzona x año, debemos indicar que para las dos familias de antocianos, existe significación, siendo muy alta en el caso de los derivados acilados y alta para los monoglucosilados.

Si tenemos en cuenta los resultados alcanzados para las antocianinas aciladas agrupadas en función de su radical de acilación, vemos que cuatro factores (año, subzona, exposición y altitud) presentan significación para los derivados acetilados; el año, la subzona y la exposición para los cafeoilados, y el año, la subzona y la altitud para los cumaroilados. Por lo que hace a la interacción subzona x año, hay que indicar que para los tres subgrupos de derivados acilados muestra un elevado grado de significación. Finalmente, para el contenido total de antocianos existe una significación positiva con todos los factores estudiados, siendo elevada con los factores año y subzona al igual que con su interacción.

Como resumen final de la Tabla 39, decir que la zona de Quiroga-Bibeí es la que ha presentado mayor concentración tanto para antocianos totales (24.067 mg/Kg) como para los derivados glucosilados (13.354 mg/Kg) y acilados (10.713 mg/Kg), así como para cada una de las subfamilias de este último grupo de antocianos: 4.113, 928 y 5.672 mg/Kg, respectivamente para los derivados acetilados, cafeoilados y cumaroilados. Por el contrario, es la subzona de Amandi la que presenta, en todos los casos, concentraciones de antocianos más bajas.

Una vez conocidos los compuestos para los que existen diferencias significativas, hemos realizado una comparación de medias con el objetivo de ver cómo se comporta cada uno de los compuestos en las diferentes subzonas

y años, y frente a los diferentes factores ambientales estudiados, indicando este comportamiento mediante las letras a, b y c. En la propia Tabla 39 se muestran los resultados de la comparación de medias para el factor subzonas. Para facilitar la comprensión de la discusión de los resultados obtenidos para los demás factores, se presentarán las correspondientes tablas en el momento oportuno.

Las elevadas diferencias significativas encontradas para el año y la subzona pueden explicarse en función de la climatología presentada en cada una de las campañas y las características diferenciales de cada subzona, factores todos ellos ligados íntimamente al concepto de *terroir* y que tienen una indudable influencia en la calidad de la uva ya que inciden en su maduración y, consecuentemente, en el contenido en azúcares y la acidez. En este sentido, Ojeda *y col.* (2001) otorgan al clima y a las características orográficas de la zona vitícola un papel determinante en la disponibilidad del agua del suelo que se traduce en mejores cosechas cuanto más negativo sea el balance hídrico en el período entre floración y vendimia. Debemos indicar aquí que a lo largo de los cuatro años de estudio hemos podido observar importantes diferencias en cuanto a la pluviometría registrada durante este período (precipitación efectiva) en las distintas subzonas, siendo Ribeiras do Miño y Ribeiras do Sil, con 322 y 286 mm respectivamente, las subzonas más lluviosas y Amandi, con 245 mm, la más seca; así mismo, hemos constatado la existencia de habituales períodos de sequía en los meses estivales en todas las subzonas, si bien con ciertas variaciones de unas a otras en lo que a su duración se refiere.

En general, se admite la existencia de una relación directa entre el déficit hídrico y el potencial enológico elevado (Falcão *y col.*, 2008; Koundouras *y col.*, 2009 y Ubalde *y col.*, 2010), y que los compuestos fenólicos –de forma particular los antocianos pero también los taninos- experimentan un fuerte aumento cuando la planta se enfrenta a estas situaciones (Ojeda *y col.*, 2002); en este sentido, Ubalde *y col.* (2010) constatan que el mayor contenido en antocianos se da en los años con menor precipitación, mientras que Falcão *y col.* (2008) confirman esta realidad pero relacionando este mayor contenido con la precipitación en el período de enero a vendimia.

En la Tabla 40 se muestran los datos de precipitación efectiva y la concentración de antocianinas para cada subzona de la D.O. Ribeira Sacra y para cada año.

Tabla 40. Concentración de antocianos (mg/Kg) y precipitación efectiva (Pe) de cada subzona y año.

Subzona		2009	2010	2011	2012	Promedio
Amandi	Pe (mm)	222	314	194	252	245
	mg/Kg	10892	19872	23086	17193	17769
R. do Sil	Pe (mm)	226	329	221	369	286
	mg/Kg	12777	18069	30606	20796	21769
R. do Miño	Pe (mm)	284	368	279	354	322
	mg/Kg	19259	16990	28440	22213	21744
Chantada	Pe (mm)	307	287	226	285	276
	mg/Kg	25323	18717	28663	17773	21094
Q-Bibei	Pe (mm)	329	221	218	336	276
	mg/Kg	23585	27859	27056	17772	24067

Llama la atención ver como la subzona de Amandi, la subzona que menor precipitación efectiva ha registrado en este período en la Ribeira Sacra para la práctica totalidad de los años de estudio, sea también la que presenta menor concentración total de antocianos.

En efecto, tanto si consideramos la precipitación efectiva media para los cuatro años en esta subzona (245 mm) y el contenido medio de antocianos totales para ese período (17.769,7 mg/Kg) como si analizamos esta relación para cada uno de los cuatro años de estudio, nuestros resultados entran en contradicción con la afirmación de Falcão *y col*, (2008). Lo mismo sucede para Ribeiras do Miño, que siendo la subzona que mayor precipitación efectiva media ha registrado en este período (322 mm), para nada es la que menor concentración de antocianos totales presenta.

Sin embargo, tal como se puede ver en la Figura 53 en la que se presentan de forma gráfica los resultados de la tabla para facilitar la observación de los datos de cada subzona en función del año, sí se observa que en el año 2011 (el año más seco del período estudiado) todas y cada una de las subzonas de la D.O. han alcanzado sus valores máximos de concentración de antocianos para el período 2009-2012. Se observa también

que con precipitaciones por encima de los 280 mm, los contenidos en derivados antociánicos han alcanzado valores intermedios. Así mismo, se puede citar que en el año 2009 se han producido –en las subzonas de Amandi y Ribeiras do Sil- las concentraciones más bajas de todas las muestras estudiadas a lo largo de los cuatro años con precipitaciones muy similares a las registradas en el 2011.

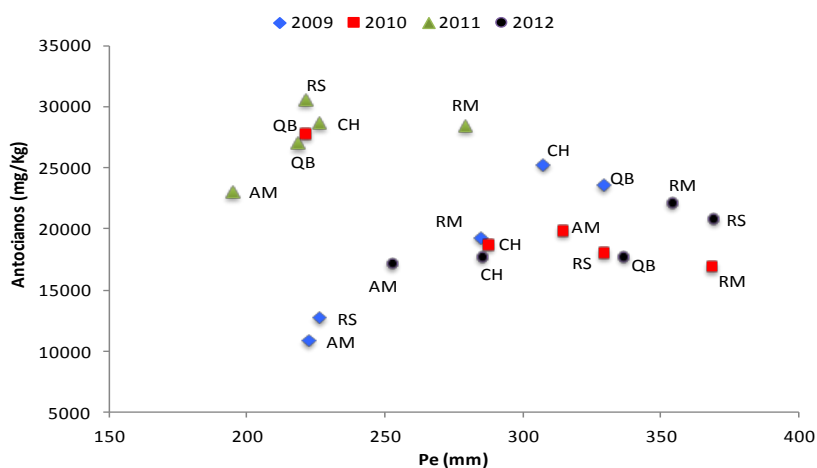


Figura 53. Relación entre la precipitación efectiva (Pe) y la concentración de antocianinas (mg/Kg) en cada uno de los años estudiados (2009-2012).

Debemos hacer constar que, por lo que se refiere a la precipitación total anual, el año 2012 fue un año atípico, pues si bien es cierto que el total registrado ha alcanzado los valores habituales en la zona (desde los 546 mm de Amandi hasta los 813 mm de Ribeiras do Sil), la precipitación a lo largo del período invernal ha sido ciertamente escasa, lo que en la práctica supuso una falta de agua en las cepas en el momento del arranque de la brotación y, por tanto, una cierta situación de estrés hídrico; esta situación se manifestó –como ya hemos visto en el análisis fenológico- como un retraso en el inicio de dicha etapa fenológica.

En cualquier caso, conviene considerar que los datos de precipitación utilizados fueron obtenidos de las estaciones de MeteoGalicia más próximas a nuestras zonas de muestreo y que, con seguridad, no reflejan con exactitud la realidad de nuestras parcelas en lo que este parámetro se refiere.

Del mismo modo a como hemos hecho para la precipitación, vamos a discutir ahora el papel del factor temperatura sobre el contenido de antocianos de nuestras muestras. De forma general, se admite que la concentración de antocianinas aumenta regularmente durante la fase de maduración, y que las temperaturas altas extremas provocan su disminución (Blouin y Guimberteau, 2004; van Leeuwen *y col.*, 2004). Para Luciano *y col.*, 2013 el mayor contenido de antocianinas se observa siempre cuando la temperatura máxima media es menor durante la época de maduración de la uva. En nuestro caso, y si tenemos en cuenta los valores de la temperatura media efectiva en los cuatro años de estudio y la concentración total de antocianos para esos cuatro años (Tabla 39), podemos ver que, para Amandi, la subzona con mayor valor para este parámetro durante este periodo (18,2 °C), se obtuvieron (en consonancia con estas afirmaciones) los menores contenidos en antocianos, tanto totales (17.779 mg/Kg) como para los glucósidos (10.542 mg/Kg) y acilados (7.227 mg/Kg); así mismo, esta menor concentración se produce también para todas y cada una de las distintas familias de derivados acilados (3.064, 627 y 3.535 mg/Kg respectivamente para acetilados, cafeoilados y cumaroilados).

Pero es que, además, esta misma relación entre mayor temperatura y menor concentración antociánica se da para once de las diecinueve antocianinas aisladas, todas excepto cianidina-3-G, peonidina-3-G, cianidina-3-G-acetato, peonidina-3-G-acetato, peonidina-3-G-cumarato y los tres desconocidos AD-1, AD-2 y AD-3. Sin embargo, Quiroga-Bibeí, con una temperatura media efectiva de 17,8 °C para el periodo 2009-2012, presenta los valores más elevados para antocianos totales (24.067 mg/Kg), para los derivados monoglucosilados (13.354 mg/Kg) y para los derivados acilados (10.713 mg/Kg), concentraciones superiores a las del resto de subzonas que presentan temperaturas medias efectivas más bajas.

Si consideramos ahora la temperatura media efectiva para cada subzona y año (Tabla 41), vemos que para Amandi se sigue cumpliendo el que a mayor temperatura menor concentración de antocianinas para los años 2009, 2011 y 2012, pero no para el 2010 y que, así mismo, se cumple también que a menor Te mayor concentración para el caso de Chantada en el año 2009, Ribeiras do Sil en el año 2011 y Ribeiras do Miño en el año 2012. No se

cumple, eso sí, en el año 2009 ni para Ribeiras do Sil ni para Ribeiras do Miño, que con temperaturas similares a las de Chantada, presentan concentraciones antociánicas muy inferiores.

Tabla 41. Concentración de antocianos (mg/Kg) y temperatura efectiva media (Te) de cada subzona y año.

Subzona		2009	2010	2011	2012	Promedio
Amandi	Te (°C)	17,9	18,0	18,8	17,9	18,2
	mg/Kg	10892	19872	23086	17193	17779
R. do Sil	Te (°C)	17,2	17,3	17,5	17,3	17,3
	mg/Kg	12777	18069	30606	20796	20562
R. do Miño	Te (°C)	17,0	17,2	17,9	16,8	17,2
	mg/Kg	19259	16990	28440	22213	21726
Chantada	Te (°C)	17,0	17,1	17,8	17,1	17,1
	mg/Kg	25323	18717	28663	17773	22619
Q-Bibei	Te (°C)	17,7	17,3	18,6	17,6	17,8
	mg/Kg	23585	27859	27056	17772	24067

Para el año 2010 en el que apenas hay diferencia entre las Te de las distintas subzonas si exceptuamos los 18 °C de Amandi, no resulta fácil sacar conclusiones medianamente coherentes; en cualquier caso, diremos que Quiroga-Bibei presenta –con diferencia- la mayor concentración de antocianos (27.859 mg/Kg) con una temperatura similar a la de Ribeiras do Sil (17,3 °C en ambos casos) y tan solo una décima superior a la temperatura media efectiva registrada en Ribeiras do Miño que, sin embargo, presenta la menor concentración antociánica de todas las subzonas en ese año con tan solo 16.990 mg/Kg. Algo similar se podría decir con respecto a la subzona de Chantada, que con una temperatura media efectiva de 17,1 °C en aquel año, presenta una concentración de antocianos de 18.717 mg/Kg.

De la observación de la Figura 42, podemos deducir que para los años 2011 y 2012 (aunque la subzona de Ribeiras do Sil se desvía ligeramente del comportamiento general del año), y prácticamente también para el 2009 (con la excepción del dato correspondiente a la subzona de Quiroga-Bibei) se cumple la relación adelantada de que a mayor temperatura media efectiva, menor concentración de antocianos.

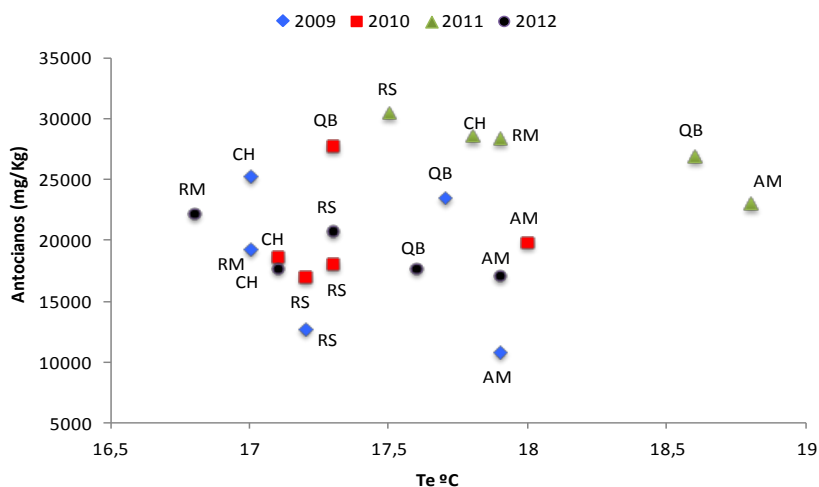


Figura 42. Relación entre la temperatura efectiva (Te) y la concentración de antocianinas (mg/Kg) en cada uno de los años estudiados (2009-2012).

A la vista de nuestros resultados, podemos confirmar la existencia de una relación entre las temperaturas medias efectivas altas y un contenido bajo en antocianinas, pero no tanto el que cuando se dan temperaturas medias efectivas bajas se produzca un aumento de estos derivados fenólicos.

Veremos ahora si, como aseguran Luciano *y col*, (2013), la media de las temperaturas máximas (TM) durante el último mes de maduración de la baya tiene una incidencia clara sobre la concentración de antocianos en nuestras muestras (Tabla 43 y Fig 54).

Tabla 43. Concentración de antocianos (mg/Kg) y temperatura máxima media (TM) en el mes de septiembre para cada subzona y año.

Subzona		2009	2010	2011	2012	Promedio
Amandi	TM (°C)	32,7	33,7	34,9	34,6	34,0
	mg/Kg	10892	19872	23086	17193	17761
R. do Sil	TM (°C)	27,0	31,3	33,1	32,8	31,1
	mg/Kg	12777	18069	30606	20796	20562
R. do Miño	TM (°C)	27,7	31,3	32,0	29,4	30,1
	mg/Kg	19259	16990	28440	22213	21726
Chantada	TM (°C)	25,6	29,7	30,1	33,0	29,6
	mg/Kg	25323	18717	28663	17773	22619
Q-Bibei	TM (°C)	28,0	27,2	26,3	29,6	27,8
	mg/Kg	23585	27859	27056	17772	24068

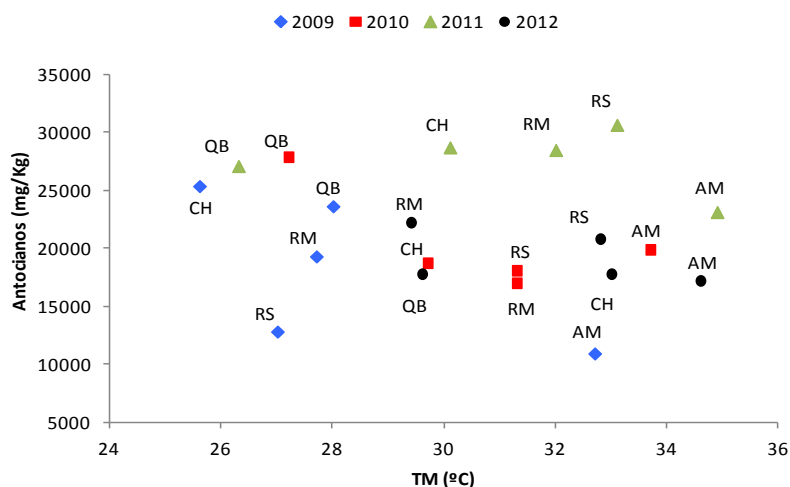


Figura 54. Relación entre la temperatura máxima media (TM) en el mes de septiembre y la concentración de antocianinas (mg/Kg) en cada uno de los años estudiados (2009-2012).

Tal como podemos ver, para los años 2009 y 2012 se cumple que la subzona con mayor TM durante el mes de septiembre (en ambos casos Amandi con 32,7 y 34,6 °C, respectivamente) es la que presenta menor concentración de antocianos (10.892 y 17.193 mg/Kg, respectivamente) y, así mismo, que las subzonas con menor temperatura media máxima (Chantada en 2009 con 25,6 °C y Ribeiras do Miño en 2012 con 29,4 °C) presentan mayor concentración de antocianinas (25.323 y 22.213 mg/Kg).

Para la campaña del 2010, esta afirmación solo se cumple para la relación menor temperatura media máxima/mayor contenido antociánico (Quiroga-Bibei con 27,2 °C y 27.859 mg/Kg, respectivamente), mientras que para el 2011, y una vez más, se cumple para Amandi, que con la temperatura media máxima más elevada (34,9 °C) obtiene la concentración más baja de estos derivados fenólicos (23.086 mg/Kg).

Con independencia de las conclusiones que se puedan establecer para la relación entre temperaturas (ya sean efectivas o en el período de maduración) y contenido en antocianos, consideramos de interés analizar también las concentraciones de derivados antociánicos en nuestras muestras en función de la amplitud térmica (AT) en el mes de septiembre para cada subzona y año, pues, tradicionalmente se ha venido relacionando este

parámetro con la concentración de compuestos fenólicos en las uvas. No debemos olvidar que en los estudios de correlaciones pudimos observar la existencia de un cierto grado de correlación entre este parámetro y la concentración de antocianos totales (R^2 0,6324). Existen autores (Rosillo *y col.*, 2011) que afirman que cuando aumenta la amplitud térmica aumenta también el contenido de antocianos totales en la baya, una afirmación que, a nuestro juicio, se debe relativizar; en este sentido, ya en 1966 Creasy encuentra que en condiciones de amplitud térmica elevada (20 °C) cuando la temperatura diurna es alta (32 °C) y baja la temperatura nocturna (10 °C), la síntesis de antocianos disminuye drásticamente, una conclusión que coincide con lo observado por Kliewer (1970) y Buttrose *y col.* (1971), que encuentran mayores contenidos en antocianos con amplitudes térmicas de tan solo 5 °C (20°C T^aD/15 °C T^aN) que cuando éstas alcanzan los 15 °C con temperaturas diurnas elevadas (30 °C). Kliewer y Torres (1972) coinciden en afirmar que las temperaturas diurnas elevadas (35 °C) inhiben la síntesis de antocianos y añaden que esta situación no se revierte con temperaturas nocturnas frías (10 o 15 °C). Para estos autores el contenido en antocianos fue siempre menor con relaciones 35/15 °C o 35/10 °C que con aquellas de 35/25 °C o 35/30 °C.

Tabla 44. Concentración de antocianos (mg/Kg) y amplitud térmica en el mes de septiembre (AT) para cada subzona y año.

Sub		2009	2010	2011	2012	Promedio
AM	AT °C (max-min)	21,3 (32,7 - 11,5)	22,2 (33,7 - 11,5)	21,3 (34,9 - 13,5)	22,1 (34,6 - 12,5)	21,9
	mg/Kg	10892	19872	23086	17193	17761
RS	AT °C (max-min)	15,6 (27,0 - 11,4)	20,4 (29,5 - 9,1)	18,2 (30,2 - 12,0)	19,4 (30,1 - 10,7)	19,3
	mg/Kg	12777	18069	30606	20796	20562
RM	AT °C (max-min)	15 (27,7 - 11,7)	20,2 (31,1 - 11,0)	19 (32,0 - 13,0)	18,2 (29,4 - 11,2)	19,1
	mg/Kg	19259	16990	28440	22213	21726
CH	AT °C (max-min)	13,6 (25,6 - 12,0)	19,9 (29,7 - 9,9)	17,5 (30,1 - 12,6)	21,4 (33,0 - 11,6)	19,6
	mg/Kg	25323	18717	28663	17773	22619
QB	AT °C (max-min)	17,2 (28,0 - 10,8)	16,2 (27,2 - 11,0)	18,5 (30,2 - 11,7)	18,9 (29,6 - 10,7)	17,9
	mg/Kg	23585	27859	27056	17772	24068

Como podemos ver en la Tabla 44 las mayores amplitudes (en torno a los 22 °C) se dan en la subzona de Amandi, en la que también se han obtenido las menores concentraciones de antocianos, lo que entra en contradicción con

la tesis de Rosillo *y col*, (2011) pero coincide plenamente con la de Kliewer y Torres (1972).

Por lo que respecta a los intervalos de menor amplitud, decir que varían dependiendo del año (13,6 y 17,5 °C en Chantada en los años 2009 y 2011, 16,2 °C en Quiroga-Bibei en el año 2010 y 18,2 °C en Ribeiras do Miño en el año 2012) y que salvo para el año 2011, en todos los casos coinciden en aquellas zonas en las que nuestras muestras presentan mayores contenidos en antocianos. Se confirma así, a nuestro juicio, la afirmación de estos últimos autores en el sentido de que es mayor el efecto de las temperaturas diurnas elevadas que el de la propia amplitud térmica, pues en todas estas subzonas y al contrario de lo que sucede en Amandi en donde todos los años las temperaturas medias máximas superan ampliamente los 30 °C, apenas estas temperaturas superan este valor (entre los 25,6 °C de Chantada en el año 2009 y los 30,1 °C de esta misma subzona en el año 2011).

En la Figura 55 se muestran las relaciones entre la concentración de antocianinas y la amplitud térmica media del mes de maduración para cada una de las subzonas y años de estudio.

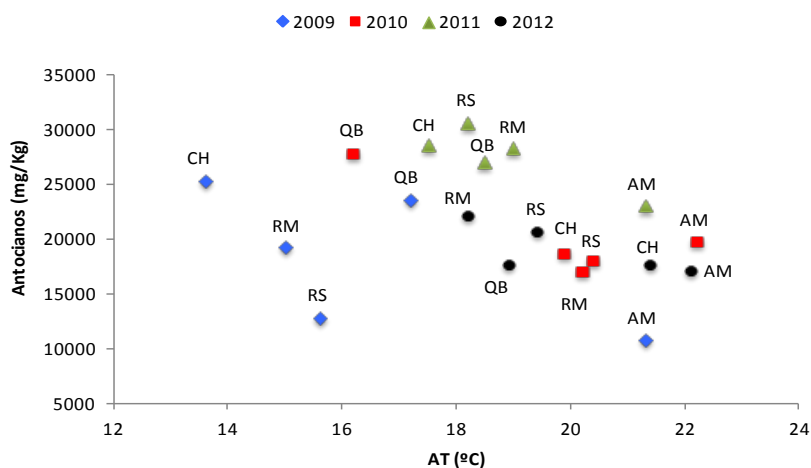


Figura 55. Relación entre la amplitud térmica en el mes de septiembre (AT) y la concentración de antocianos (mg/Kg) en cada uno de los años estudiados (2009-2012).

De la observación de la figura, se puede deducir que amplitudes térmicas por encima de los 16 °C y hasta los 19,5 °C parecen ir asociadas a los mayores contenidos en antocianos, por más que haya que considerar el dato de la subzona de Chantada para el año 2009 que, con una amplitud térmica de tan solo 13,6 °C, alcanza una concentración de antocianos muy elevada.

Insistiendo sobre este particular, debemos considerar también la relación existente entre la concentración de derivados antociánicos y el IF que como ya indicamos tiene en cuenta la media de las temperaturas mínimas del período de maduración. La existencia –como ya hemos visto– de una correlación importante con el contenido en antocianos totales (R^2 0,814) debe venir dada por los valores encontrados para la subzona de Quiroga-Bibei que, como se puede observar en la Tabla 45, se diferencia del resto de subzonas por obtener el menor valor medio para este índice, que la clasifica como zona de noches muy frías. En efecto, mientras para el resto de las subzonas los valores medios del IF están entre los 12,2 de Ribeiras do Sil a los 12,7 de Ribeiras do Miño, en Quiroga-Bibei se alcanza un valor medio de 11,4. De acuerdo con Tonietto y Carboneau (2004) el IF de esta subzona la clasificaría como de noches muy frías frente al resto, que entrarían en la categoría de noches frías, siendo todas ellas favorables a una buena acumulación de antocianos (Kliwer y Torres, 1972; Kliwer, 1977; Mori *y col.*, 2007).

Tabla 45. Concentración de antocianos (mg/Kg) e Índice del Frío Nocturno (IF) para cada subzona y año.

Subzona		2009	2010	2011	2012	Promedio
Amandi	IF	12,2	12,1	13,0	12,3	12,4
	mg/Kg	10892	19872	23086	17193	17761
R. do Sil	IF	12,2	11,9	12,7	11,8	12,2
	mg/Kg	12777	18069	30606	20796	20562
R. do Miño	IF	12,7	12,3	12,9	12,4	12,7
	mg/Kg	19259	16990	28440	22213	21726
Chantada	IF	12,3	11,9	12,8	12,4	12,4
	mg/Kg	25323	18717	28663	17773	22619
Q-Bibei	IF	11,1	11,6	11,7	10,9	11,4
	mg/Kg	23585	27859	27056	17772	24068

Valores de IF entre 12 y 14, noches frías; valores de IF \leq 12, noches muy frías (Tonietto, 1999),

Si observamos la tabla, podemos ver que para los valores promedio para el período 2009-2012, los mayores contenidos en antocianos se dan en Quiroga-Bibei, la subzona con los IF más bajos, lo que podría hacer pensar en la existencia de una relación directa entre las noches más frías y los contenidos antociánicos más elevados. Sin embargo, esta hipótesis parece desmentirse cuando se analizan los resultados obtenidos para cada uno de los cuatro años estudiados; en efecto, solo para el año 2010 se confirma esta relación menor IF/mayor contenido en antocianos. En la Figura 56 se muestran los datos de concentración de antocianos respecto al IF correspondiente a cada año y a cada subzona. La visualización de la figura hace pensar que en el contenido de antocianos hubo una mayor influencia del año que del propio valor del Índice del Frío Nocturno.

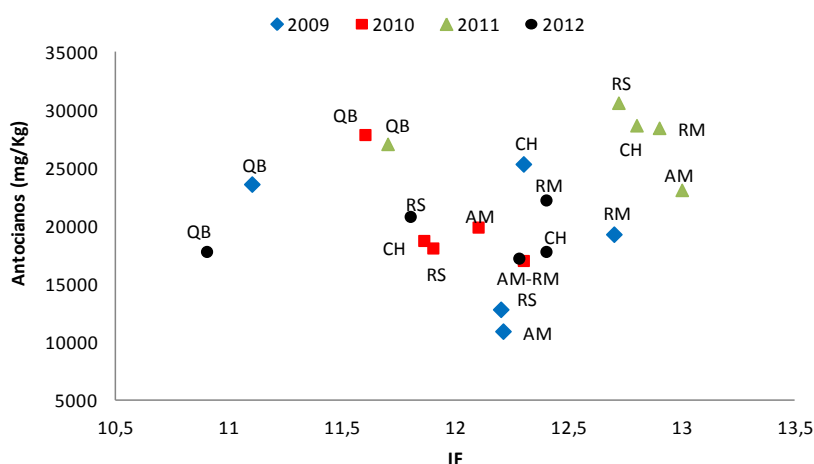


Figura 56. Relación entre el IF y la concentración de antocianos (mg/Kg) en cada uno de los años estudiados (2009-2012).

Una vez analizados los datos en función de las subzonas, y como quiera que el factor año ha sido el que mayor influencia ha tenido en la composición antociánica de nuestras muestras (ver Tabla 39, página 155), mostramos los resultados obtenidos tras el análisis estadístico para este factor en el conjunto de la D.O. Ribeira Sacra (Tabla 46) que recoge los datos de concentración de

antocianos y la comparación de medias obtenidas con el análisis de Fisher en función del año).

Tabla 46. Concentración media (mg/kg) en el periodo 2009-2012 de los antocianos aislados y comparación de medias (a-c) obtenida tras el análisis de Fisher LSD ($P < 0,05$) en función del año.

Antocianinas	2009		2010		2011		2012	
	media	SD	media	SD	media	SD	media	SD
D-3-G	564,70	167,16	799,02	186,92	916,44	100,03	1116,21	343,55
C-3-G	329,96 a	114,95	288,15 b	152,62	263,64 b	79,14	211,18 c	20,63
Pt-3-G	1263,41	235,13	1492,79	418,58	1351,48	370,81	1334,56	389,62
P-3-G	774,26 c	223,62	1119,51 b	449,25	1898,25 a	469,41	1785,14 a	489,62
M-3-G	6068,39 c	2481,45	7313,70 b	2518,81	11478,22 a	1942,28	7764,32 b	1076,03
D-3-G-acetato	141,53 c	65,65	145,12 c	66,04	255,16 a	85,21	170,73 b	42,98
C-3-G-acetato	47,90 b	15,93	48,93 b	10,79	100,00 a	12,49	27,55 c	1,25
Pt-3-G-acetato	235,22 bc	12,03	246,42 b	93,33	351,66 a	37,61	208,96 c	58,13
P-3-G-acetato	299,65 bc	80,24	360,30 b	94,40	408,51 a	35,67	266,78 c	46,89
M-3-G-acetato	2691,44 b	675,72	2929,06 b	678,59	3453,49 a	59,15	1998,47 c	365,64
D-3-G-cumarato	328,04 b	151,25	472,86 a	20,02	504,53 a	80,74	196,37 c	40,47
C-3-G-cumarato	60,56 b	2,84	65,96 b	12,62	115,07 a	7,37	26,59 c	1,19
Pt-3-G-cumarato	157,27 c	63,47	195,98 b	54,41	260,12 a	3,16	211,78 b	44,05
P-3-G-cumarato	453,53 c	101,84	614,17 b	53,75	789,87 a	177,94	675,80 ab	308,69
M-3-G-cumarato	3123,08 b	1476,21	3853,82 ab	1559,34	4543,50 a	1326,88	2185,09 c	1834,22
Pt-3-G-cafeato	233,25	91,44	351,61	48,48	321,66	37,90	323,06	37,38
AD-1	71,63	20,44	96,27	29,72	125,00	20,12	100,24	28,50
AD-2	97,98 c	35,65	122,28 b	59,93	154,00 a	23,33	126,72 b	55,91
AD-3	105,42 c	32,92	217,55 b	10,28	279,58 a	46,42	219,87 b	94,49
GLUCOSIDOS	9000,72 c	341,62	11013,17 b	4435,80	15908,03 a	2620,70	12211,41 b	3175,81
ACILADOS	8046,50 b	252,89	9720,33 b	126,68	11662,15 a	1916,14	6738,01 c	2195,16
acetilados	3415,74 b	894,39	3729,83 b	788,99	4568,82 a	742,01	2672,49 c	472,98
cafeoilados	508,28 c	173,60	787,71 b	33,21	880,24 a	119,24	769,89 b	140,59
cumaroilados	4122,48 b	832,24	5202,79 ab	974,59	6213,09 a	403,19	3295,63 c	225,34
TOTAL	17047,22 c	674	20733,50 b	794	27570,18 a	403	18949,42 b	225

Valores con letras diferentes (a-c) en una misma fila indican diferencias significativas de acuerdo con el test Fisher ($P < 0,05$).

De la simple observación de la tabla, se puede deducir la existencia de una enorme dependencia del año para la práctica totalidad de los compuestos antociánicos aislados; de hecho, apenas cuatro de ellos (la delfinidina-3-glucósido, la petunidina-3-glucósido, la petunidina-3-cafeato y el desconocido AD-1) resultan independientes de este factor. Así mismo, podemos observar que en el año 2011, se ha dado la mayor concentración de antocianos (27.570,2 mg/Kg) y que el 2009 ha sido el año en el que la concentración total de antocianos fue menor (17.047,2 mg/Kg). La alta significación encontrada en este caso para la gran mayoría de las antocianinas, que concuerda con los

resultados obtenidos por Fanzone *y col.*, (2012), revela la importancia del factor año, lo que una vez más enfatiza la importancia de la climatología anual –y en última instancia del *terroir*– en la concentración final de los antocianos.

No resulta fácil encontrar un único parámetro ambiental que pueda ser responsable de esta alta dependencia entre año y contenido en antocianos, y así, mientras que los datos de precipitación (Kondouras, 2006; Falcão *y col.*, 2008; Rodrigo-Vieira *y col.*, 2013) explicarían los resultados obtenidos para el año 2011 (como dijimos, el año más seco del período) los correspondientes a la temperatura media efectiva entrarían en contradicción con estos resultados.

En este sentido, y para tratar de explicar los resultados obtenidos para subzona y año, hemos analizado estadísticamente los datos en función de los parámetros climatológicos y topográficos considerados en nuestro estudio, agrupando para ello las parcelas en diferentes rangos de altitud, exposición y temperatura, con independencia de cuál sea la subzona a la que pertenezcan; perseguimos así conocer qué grado de contribución tienen estos parámetros en la elevada significación que subzona y año han mostrado y, por consiguiente, el efecto del *terroir* sobre la composición antociánica de nuestras muestras.

Con este objetivo, y para cada uno de estos factores, hemos elaborado unas tablas en las que presentamos la concentración media y la desviación típica para los compuestos antociánicos estudiados junto a la comparación de medias obtenida para aquellos para los que ha habido significación.

Abordaremos en primer lugar (Tabla 47) los resultados obtenidos para la exposición, un factor que adquiere su importancia por la influencia directa que ejerce sobre otros parámetros que como la disposición de la luz y la temperatura, juegan un importante papel en el desarrollo y maduración de la baya y, por tanto, en la concentración de compuestos fenólicos. Esta interrelación impide poder sacar conclusiones sobre la influencia del factor exposición separadamente del efecto de la temperatura; en cualquier caso, en la Tabla 47 mostramos las concentraciones medias del contenido en antocianos y la comparación de medias obtenida tras el análisis de Fisher para el factor exposición

Tabla 47. Concentración media (mg/kg) en el periodo 2009-2012 de los antocianos aislados y comparación de medias (a-c) obtenida tras el análisis de Fisher LSD ($P<0,05$) para el factor exposición.

Antocianinas	S		NE		SE		SO	
	media	SD	media	SD	media	SD	media	SD
D-3-G	703,6	187,2	964,7	182,1	1069,4	236,6	861,8	112,1
C-3-G	232,5 b	89,7	354,7 a	123,1	305,7 a	153,4	267,7 b	78,2
Pt-3-G	1197,7	236,2	1506,3	214,1	1543,8	236,3	1365,1	536,4
P-3-G	1153,4 c	421,1	1821,1 a	362,1	1545,3 b	421,1	1487,6 b	356,1
M-3-G	9149,7	1125,1	8387,6	1352,1	8545,6	735,0	8200,1	1478,2
D-3-G-acetato	161,2 b	57,8	236,4 a	107,0	225,3 a	96,5	166,8 b	72,9
C-3-G-acetato	53,4	1,1	62,5	23,2	61,4	12,5	55,8	18,2
Pt-3-G-acetato	249,2	74,2	301,3	157,1	289,6	134,5	253,1	101,8
P-3-G-acetato	322,6	65,3	448,8	95,3	371,0	23,3	424,6	56,3
M-3-G-acetato	2784,5 a	563,2	2630,6 b	612,3	2553,3 b	236,3	2855,2 a	453,3
D-3-G-cumarato	334,3	110,2	376,5	95,3	450,2	56,8	367,9	114,6
C-3-G-cumarato	65,5	12,2	72,1	24,3	69,9	14,6	66,6	13,31
Pt-3-G-cumarato	207,9 a	23,8	186,6 b	36,2	197,6 b	44,6	216,7 a	24,8
P-3-G-cumarato	829,4 a	114,2	855,2 a	214,7	694,4 b	128,5	654,9 b	206,2
M-3-G-cumarato	4057,9 a	956,2	3133,8 B	890,2	3511,2 b	1145,1	3655,8 b	963,2
Pt-3-G-cafeato	261,1 c	61,1	300,9 b	63,2	424,7 a	52,2	294,0 b	56,3
AD-1	90,8	11,2	115,5	15,2	98,4	21,4	102,4	35,2
AD-2	111,7 c	29,6	123,5 b	48,4	145,8 a	56,9	128,2 b	54,5
AD-3	176,6 c	52,2	243,8 a	12,2	197,0 c	35,24	227,6 b	65,8
GLUCOSIDOS	12436,9	4236,0	13034,4	4569,0	13009,8	4265,1	12182,3	3659,1
ACILADOS	9706,1 a	2569,1	9087,5 c	2301,0	9289,8 b	3326,2	9469,6 b	2987,0
acetilados	3570,9 b	1896,3	3679,6 a	1256,0	3500,6 b	985,0	3755,5 a	1502,0
cafeoilados	640,2 c	156,0	783,7 b	256,0	865,9 a	325,6	752,2 b	245,1
cumaroilados	5495,0	1985,2	4624,2	1526,0	4923,3	1635,0	4961,9	2012,0
TOTAL	22143,0 a	3269	22121,9 a	4236	22299,6 a	2896	21651,9 b	2147

Valores con letras diferentes (a-c) en una misma fila indican diferencias significativas de acuerdo con el test Fisher ($P<0,05$).

Debemos destacar, en primer lugar, que a pesar de la significación encontrada para este factor, apenas hay diferencias en el contenido de antocianinas para las distintas exposiciones estudiadas, una realidad más evidente en el caso de las parcelas con exposición S, SE y NE que para las de exposición SO, que han presentado la menor concentración de antocianos totales de nuestro estudio, lo que coincide con los resultados de Spayd *y col.*, (2002) y Oliveira y Correia (2008), que concluyen que las menores concentraciones de antocianos se dan en estas exposiciones; sugieren estos autores que este efecto de la exposición se debe a la acción de las temperaturas elevadas y que pueden llevar bien a la degradación de los antocianos o bien a la inhibición de su síntesis.

De igual modo, cuando se analizan los resultados agrupados por familias, de nuevo las parcelas con exposición NE y SE presentan mayor concentración en derivados glucosilados. Sin embargo, las parcelas con exposición S y SO presentan el mayor contenido en derivados acilados, y las de exposición NE la menor. En cualquier caso, debemos resaltar que si bien es cierto que las parcelas con orientaciones S, SE o SO presentan siempre mayores contenidos en derivados antociánicos acilados que las de orientación NE, cuando se desglosan los datos en función de las distintas subfamilias de acilados, el contenido en derivados acetilados y cafeoilados en estas últimas parcelas ocupa el segundo lugar tras las orientadas al SO y al SE, respectivamente. Observaremos ahora que sucede cuando se relacionan los valores obtenidos para los antocianos con la altitud (Tabla 48).

Tabla 48. Concentración media (mg/kg) en el periodo 2009-2012 de los antocianos aislados y comparación de medias (a-c) obtenida tras el análisis de Fisher LSD ($P < 0,05$) en función de la altitud.

Antocianinas	200-300 m		300-400 m		400-500 m	
	media	SD	media	SD	media	SD
D-3-G	866,0	245,2	751,4	243,5	1158,7	468,8
C-3-G	269,5	89,6	269,7	22,3	275,1	57,4
Pt-3-G	1370,2	301,3	1271,4	449,2	1585,4	682,2
P-3-G	1190,9	370,1	1480,0	843,0	1699,0	141,9
M-3-G	8706,8 a	2661,1	7935,8 b	2876,0	8367,7 a	3267,0
D-3-G-acetato	185,3 a	80,5	176,1 b	77,8	184,5 a	91,6
C-3-G-acetato	55,4	27,9	57,6	29,5	56,1	34,7
Pt-3-G-acetato	278,5	94,3	251,6	93,9	261,2	89,9
P-3-G-acetato	370,8 a	90,1	271,5 c	76,4	299,6 b	88,1
M-3-G-acetato	2933,2 a	868,4	2635,6 b	851,4	2824,8 a	958,4
D-3-G-cumarato	434,2	79,1	338,6	72,8	362,8	95,2
C-3-G-cumarato	65,9 b	13,2	68,0 a	24,7	67,9 a	19,5
Pt-3-G-cumarato	226,4 a	18,7	190,4 b	20,1	226,1 a	69,5
P-3-G-cumarato	554,0 c	151,4	668,1 a	338,9	718,4 a	318,2
M-3-G-cumarato	3660,5 a	833,3	3155,6 b	739,1	3737,9 a	816,7
Pt-3-G-cafeato	327,9	91,6	420,0	134,3	404,3	49,8
AD-1	96,9 b	24,8	100,2 a	33,46	100,7 a	35,6
AD-2	138,0	53,4	120,3	47,4	121,9	46,7
AD-3	227,1	122,3	201,0	76,4	197,2	84,13
GLUCOSIDOS	12403,4	3845,1	11708,3	4679,9	13085,9	3179,7
ACILADOS	9554,1 a	424,6	8654,6 b	986,5	9563,4 a	296,1
acetilados	3823,2 a	330,0	3392,4 b	950,3	3626,2 a	789,2
cafeoilados	789,9	374,1	841,5	103,9	824,1	115,4
cumaroilados	4941,0 a	1202,3	4420,7 b	1040,9	5113,1 a	1196,3
TOTAL	21,957,5 b	5772	20,362,9 c	3672	22,649,3 a	1214,9

Valores con letras diferentes (a-c) en una misma fila indican diferencias significativas de acuerdo con el test Fisher ($P < 0,05$).

Mateus *y col.* (2001) estudiaron el efecto de la altitud en el desarrollo y la composición bioquímica de las bayas en las variedades tintas *Touriga nacional* y *Touriga francesa* y Murillo de Alburquerque *y col.*, (2010) en las de *Pinot noir*, llegando en todos los casos a la conclusión de que el contenido de antocianos aumenta con la altitud, un efecto que está evidentemente relacionado con la cantidad de luz que recibe la planta.

Nuestro estudio coincide en gran medida con esta conclusión y así –tal como se recoge en la Tabla 48- es en las zonas más altas (400-500 m) en las que se obtienen las mayores concentraciones de antocianos totales (22.649,3 mg/Kg), una situación que se repite para los derivados glucosilados y para los acilados.

Sin embargo, y contrariamente a lo que se podría esperar, el menor contenido de antocianos totales (20.362,9 mg/Kg) se da en las zonas medias (300-400 m) en las que también se dan los valores más bajos para los dos grandes grupos de antocianos estudiados. De hecho, la concentración total de antocianos en las zonas de menor altitud (200-300 m) es relativamente próxima a la de las zonas más altas (21.957,5 mg/kg) y apenas se encuentran diferencias entre estas dos zonas cuando se trata de las concentraciones de derivados antociánicos acilados, que muestran valores ligeramente superiores en las zonas de mayor altitud en el caso de los derivados cumaroilados y en las de menor altitud en el de los derivados acetilados. En la tabla, se muestran los compuestos para los que la altitud ha tenido alguna significación en función de los resultados obtenidos para el análisis de comparación de medias.

Analizaremos, por último (Tabla 49), la influencia que sobre el contenido de los derivados antociánicos ejerce la temperatura. Se trata de un factor cuya variabilidad durante la estación de crecimiento de la vid puede provocar, de acuerdo con Gladstones (1992) y Davis *y col.* (1997), importantes diferencias en la maduración potencial de la uva y en la calidad del vino. Como podemos ver, durante las cuatro campañas estudiadas, a mayor temperatura mayor concentración de antocianinas, una secuencia que se ve interrumpida cuando la temperatura media supera el umbral de los 19,6 °C en el que la concentración de antocianinas comienza a descender. En general, se admite que temperaturas extremas provocan la disminución en el contenido de

antocianos en la vid, y así Fanzone *y col.* (2012) observan que en condiciones climáticas con temperaturas máximas por encima de los 33 °C entre enero y vendimia, la acumulación de antocianos en pieles de la variedad *Malbec* era menor que la observada en años donde estas temperaturas fueron más suaves.

Con anterioridad, como ya hemos visto, Buttrose *y col.* (1971), sostenían también esta teoría e indicaban que en situaciones en las que tanto las temperaturas máximas a lo largo del día como aquellas de la noche son elevadas (35 °C D/15 °C N), el contenido antociánico de las uvas es sensiblemente inferior al de aquellas zonas en las que las máximas diarias no superan los 15 °C. Esta situación alcanza efectos espectaculares en ciertas variedades como la *Tokay* o la *Emperor* que según Kliever y Torres (1972) y Macheix *y col.*, (1990) a temperaturas nocturnas elevadas de entre 25 y 30 °C, se inhibe la síntesis de antocianos aun cuando la temperatura diurna no supere los 25 °C. En cualquier caso, esta máxima no se cumple en la Ribeira Sacra en la que ninguna de las subzonas alcanza de media los 35 °C.

Sin embargo, Tarara *y col.*, (2008) matizan estas conclusiones al afirmar que las temperaturas elevadas hacen decrecer la concentración de aquellos antocianos basados en la delfinidina, cianidina, petunidina y peonidina, mientras que los derivados de la malvidina permanecen inafectados. Si observamos nuestros resultados, podemos ver que coinciden con lo defendido por este último autor, al menos en lo que respecta a los derivados de la malvidina que, en efecto, en las parcelas con temperaturas efectivas medias superiores a los 19,6 °C o bien mantienen su contenido o bien lo aumentan ligeramente. Por lo que hace al resto de los derivados antociánicos debemos indicar que, con la excepción de la cianidina-3-G-acetato, la delfinidina-3-G-cumarato y la cianidina-3-G-cumarato, disminuyen su concentración en las parcelas con mayor temperatura media efectiva. Y hay que recordar que los antocianos que mayor interés presentan desde el punto de vista de su incidencia en las características de los vinos, son precisamente los derivados de la malvidina por ser más estables que el resto de los derivados antociánicos.

Tabla 49. Concentración media (mg/kg) en el periodo 2009-2012 de los antocianos aislados y comparación de medias (a-c) obtenida tras el análisis de Fisher LSD ($P < 0,05$) para el factor temperatura.

Antocianinas	$\leq 16,5\text{ }^{\circ}\text{C}$		16,6-17,5 $^{\circ}\text{C}$		17,6-18,5 $^{\circ}\text{C}$		18,6-19,5 $^{\circ}\text{C}$		$\geq 19,6\text{ }^{\circ}\text{C}$	
	media	SD	media	SD	media	SD	media	SD	media	SD
D-3-G	582,0	148,0	808,1	192,3	984,8	432,6	747,8	257,4	608,0	28,1
C-3-G	323,9	52,8	319,6	56,3	246,5	11,1	264,6	31,9	223,8	23,6
Pt-3-G	1251,1	558,7	1398,0	126,1	1435,5	135,3	1203,7	418,6	968,4	40,3
P-3-G	772,7	139,5	1171,3	193,2	1514,4	556,3	1831,5	242,5	1288,6	41,8
M-3-G	6165,0 c	2010,4	7282,3 bc	2075,2	8656,4 b	3174,3	9321,3 a	2447,0	8543,0 b	1050,1
D-3-G-acetato	155,1 b	74,9	158,4 b	61,1	188,7 a	85,8	194,3 a	86,7	182,3 a	10,7
C-3-G-acetato	50,8	15,3	42,0	13,3	54,8	31,9	76,8	32,0	90,5	0,2
Pt-3-G-acetato	251,1 b	54,4	215,2 c	91,7	274,1 a	11,9	280,2 a	74,0	261,1 b	21,2
P-3-G-acetato	244,8	91,0	301,9	96,3	332,3	38,9	289,6	45,0	252,9	18,6
M-3-G-acetato	2788,4	816,4	2699,2	994,0	2745,6	871,3	2864,5	884,1	2855,7	431,3
D-3-G-cumarato	339,1	68,7	329,6	55,2	389,9	267,3	387,7	145,2	411,1	30,3
C-3-G-cumarato	65,6	11,9	50,9	11,4	64,4	26,7	89,2	37,1	106,1	1,9
Pt-3-G-cumarato	159,7 c	47,4	218,3 a	56,6	209,7 b	83,1	224,0 a	50,9	208,5 b	21,1
P-3-G-cumarato	474,7	191,2	633,2	222,0	632,0	236,8	784,4	297,1	512,3	8,7
M-3-G-cumarato	3175,4	951,5	3834,4	765,1	3320,4	787,5	3439,7	249,9	3542,9	473,8
Pt-3-G-cafeato	311,2	108,8	421,7	322,6	382,2	42,6	423,3	63,6	309,4	14,3
AD-1	75,3 b	19,9	86,3 b	20,9	100,1 ab	31,1	123,1 a	30,5	112,5 a	4,3
AD-2	106,4 c	37,4	104,5 c	30,0	128,0 b	55,6	154,5 a	41,9	133,9 b	1,0
AD-3	105,7 b	22,3	186,4 ab	15,4	226,6 a	15,3	237,3 a	75,1	248,9 a	14,1
GLUCOSIDOS	9094,7 b	1284,3	10979,3 b	4056,2	12837,6 a	4606,9	13368,9 a	3253,3	11631,8 b	1128,0
ACILADOS	8303,3 b	2386,5	9282 a	2309,1	9048,8 a	3541,4	9568,6 a	2604,9	9228,1 a	1041,9
acetilados	3490,2 b	1054,5	3416,7 b	1089,9	3595,5 ab	1282,1	3705,4 a	1044,8	3642,5 a	475,6
cafeoilados	598,6	157,6	798,9	171,5	836,9	335,5	938,2	157,4	804,7	34,0
cumaroilados	4214,5	1232,6	5066,4	1626,0	4616,4	1283,3	4,925	1579,4	4780,9	533,9
TOTAL	17398,0 c	2409	20261,3 b	9359	21886,4 ab	2926	22937,5 a	7097	20859,9 b	533

Valores con letras diferentes (a-c) en una misma fila indican diferencias significativas de acuerdo con el test Fisher ($P < 0,05$).

Tal y como se puede ver en la tabla, son siete las antocianinas que muestran diferencias significativas respecto al factor temperatura durante los cuatro años de estudio y, a pesar de que la significación es media para cinco de estos compuestos y alta para tan solo dos (Tabla 39, página 155), este resultado adquiere una especial relevancia si tenemos en cuenta que estamos hablando de una zona de viticultura en fuerte pendiente en la que se producen

importantes variaciones de temperatura en función de la altitud. En efecto, si consideramos la variación de temperatura que experimentan las masas de aire a medida que aumenta la altitud (el denominado gradiente adiabático), podremos intuir que las condiciones de maduración de la uva serán diferentes dentro de una ladera dependiendo del punto del viñedo en el que nos encontremos y, por tanto, lo serán también las concentraciones de antocianos alcanzadas.

Como conclusión general de este apartado, podríamos indicar que subzona y año son los factores que mayor significación han presentado para los derivados fenólicos de naturaleza antociánica, lo que indica –entre otras cosas- la incidencia del *terroir* en el contenido de estos compuestos. En la D.O. Ribeira Sacra las zonas que, en principio, parecen presentar mayores posibilidades para la obtención de mostos con elevada concentración de antocianos que posibilitarían la elaboración de vinos con mayor capacidad de envejecimiento en barrica y más armónicos, serían aquellas situadas en altitudes por encima de los 400 metros, con exposiciones S, SE o NE, con temperaturas efectivas medias dentro del rango de 17,5 a 19,5 °C y con precipitaciones efectivas medias comprendidas entre los 250 y los 300 mm. Las zonas que, reuniendo estas características, presenten temperaturas máximas medias durante el mes de maduración por debajo de los 30 °C, índices de frío nocturno inferiores a los 12,5 °C y amplitudes térmicas medias no superiores a los 18 °C, tendrían unas ventajas añadidas para la consecución de este objetivo.

Pero el interés de los antocianos en la vid no reside exclusivamente en su aportación de color a mostos y vinos. Como indican numerosos autores (Mazza y Miniati, 1993; Simonetti *y col.*, 1997; Beecher, 2003; Rivero-Pérez *y col.*, 2008 y Costa *y col.*, 2014) las antocianinas presentan propiedades farmacológicas, pueden utilizarse con fines terapéuticos, y contribuyen de forma importante en las propiedades antioxidantes del vino –y, por tanto, en su beneficio para la salud- una contribución que no está relacionada por igual con todos los componentes de esta familia de compuestos fenólicos y cuya repercusión en los vinos tendrá mucho que ver, además, con las técnicas empleadas en bodega.

FLAVONOLES

La Figura 57 muestra el cromatograma de HPLC capturado a 356 nm para un extracto de piel de una de las muestras de *Mencia* estudiadas, y en ella aparecen numerados los picos correspondientes a 12 compuestos que en base a sus características cromatográficas y a sus espectros UV-visible en DAD han podido ser identificados como flavonoles. Para su identificación definitiva hemos seguido el criterio utilizado por Zamuz (2013).

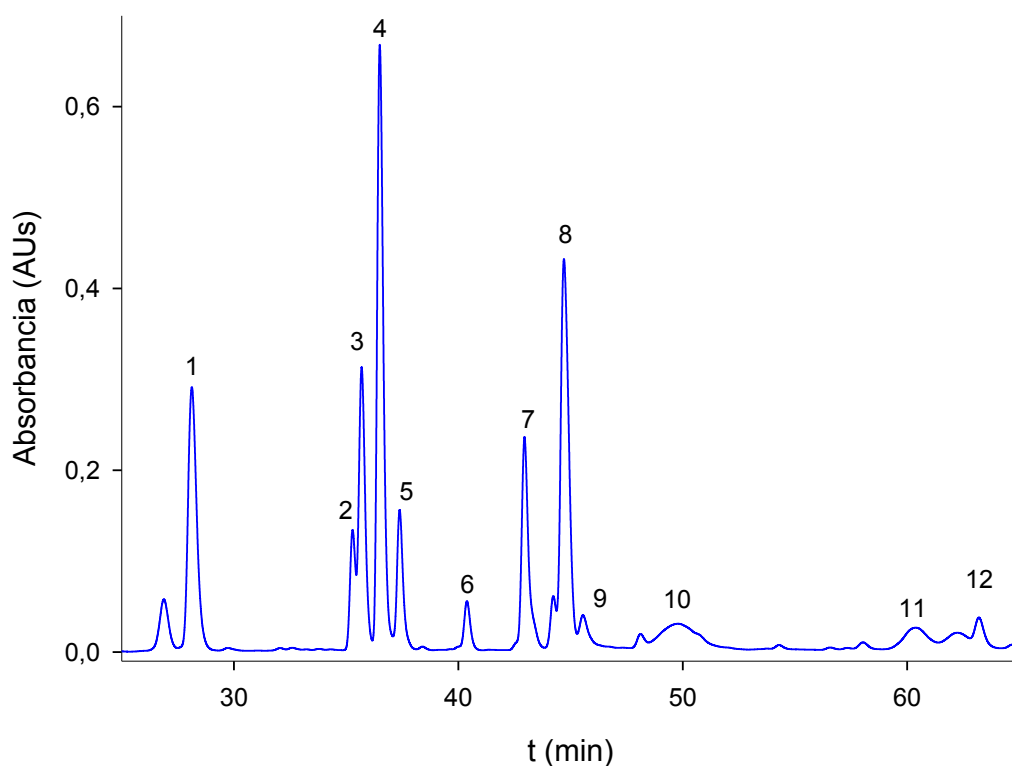


Figura 57. Cromatograma tipo de HPLC para un extracto flavonólico de pieles de *Mencia* capturado a 356 nm. La identificación de los picos se muestra en la Tabla 50.

En la Figura 58 mostramos los espectros UV-visible de estos 12 flavonoles adquiridos entre 240 y 460 nm con el detector de diodos (DAD) y en la Tabla 50 los tiempos de retención de cada uno de ellos en HPLC junto a sus características espectrofotométricas en UV-visible y las abreviaturas utilizadas para su cita a lo largo de esta Memoria.

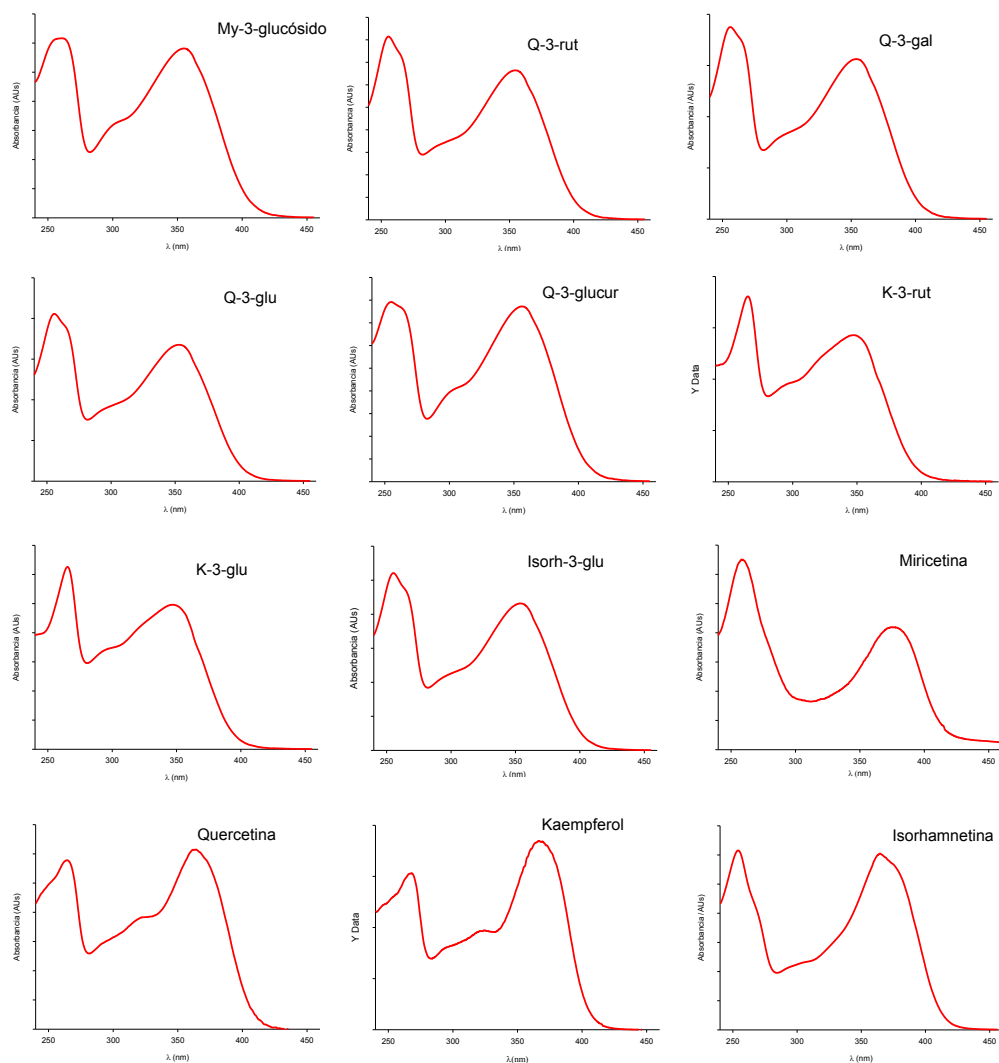


Figura 58. Espectros UV-vis en DAD (240-460 nm) de los flavonoles identificados. Las abreviaturas se corresponden con las de la Tabla 51.

Tabla 50. Tiempos de retención y características espectrales de los picos cromatográficos identificados.

pico	tR (min)	λ max (nm) DAD	Identificación	Abreviatura
1	28,1	260,7; 354,6	Miricetina-3- <i>O</i> -glucósido	My-3-glu
2	35,3	256,0; 354,6	Quercetina-3- <i>O</i> -rutinósido	Q-3-rut
3	35,7	256,0; 354,6	Quercetina-3- <i>O</i> -galactósido	Q-3-gal
4	36,5	256,3; 353,4	Quercetina-3- <i>O</i> -glucósido	Q-3-glu
5	37,4	254,2; 355,8	Quercetina-3- <i>O</i> -glucurónido	Q-3-glucu
6	40,4	265,4; 347,4	Kaempferol-3- <i>O</i> -rutinósido	K-3-rut
7	42,9	265,4; 347,4	Kaempferol-3- <i>O</i> -glucósido	K-3-glu
8	44,7	254,8; 353,4	Isorhamnetina-3- <i>O</i> -glucósido	Is-3-glu
9	45,5	253,6; 373,4	Miricetina	
10	49,8	264,2; 365,8	Quercetina	
11	60,4	253,6; 373,4	Kaempferol	
12	63,2	254,8; 367,4	Isorhamnetina	

Las abreviaturas serán utilizadas en tablas y figuras.

Aunque no podemos descartar la posibilidad de que las agliconas aisladas (miricetina, quercetina, kaempferol e isorhamnetina) sean resultado de un proceso hidrolítico durante la extracción de flavonoles (su escasa concentración excepto para la primera de ellas podría confirmar esta sospecha), consideraremos su presencia como compuestos aislados a todos los efectos a lo largo de esta discusión.

Al igual que hemos hecho para los antocianos, a partir de las áreas de los picos obtenidos para cada uno de los compuestos flavonólicos separados, hemos calculado la concentración (en mg/Kg de piel) para cada uno de ellos en las distintas muestras estudiadas y analizado estadísticamente los resultados. Un primer paso en este estudio estadístico, consistió en la realización de un análisis de correlación lineal entre estos compuestos y aquellos factores climáticos y topográficos que se suponen pueden ejercer un efecto sobre la composición flavonólica de la uva. Tal como se puede ver en el Anexo III, no existe correlación entre flavonoles y ninguno de los parámetros analizados.

Una vez comprobada la inexistencia de correlaciones lineales, hemos realizado un análisis de la varianza (ANOVA) con el objetivo de establecer las posibles relaciones con los diferentes parámetros climáticos estudiados y poder conocer así el grado de significación entre ellos.

En la Tabla 51 se puede observar que, tal y como sucedía para los antocianos, el factor año sigue mostrando una significación muy elevada, para el 83 % de los compuestos, siendo esta muy alta para el 58 % de ellos (miricetina, quercetina, kaempferol, isorhamnetina, miricetina-3-glucósido, quercetina-3-galactósido y kaempferol-3-rutinósido), alta para el kaempferol-3-glucósido y media para la quercetina-3-rutinósido y la quercetina-3-glucurónido. Esta conclusión está en total concordancia con lo observado por Ferrandino *y col.* (2012), que afirman que el año tiene una marcada significación con los flavonoles.

Tabla 51. Concentración media (mg/kg) en los cuatro años estudiados (2009-2012) de los flavonoles aislados en la piel de uva *Mencia* y la significación para los factores año, subzona, exposición, altitud, temperatura e interacción entre subzona y año.

Flavonoles	AMANDI		R. DO SIL		R. DO MIÑO		CHANTADA		Q-BIBEI		Significancia				
	media	SD	media	SD	media	SD	media	SD	media	SD	A	S	EXALT	T	SxA
My- 3- glu	33,5 a	20,5	30,8 b	12,3	18,5 b	17,6	23,3 a	18,6	25,8 ab	14,4	***	**	ns	*	ns
Q- 3 - rut	1,7 a	0,9	2,2 a	1,6	1,0 b	0,4	0,9 b	0,7	1,2 b	1,0	*	*	ns	ns	***
Q- 3 - gal	2,8 b	1,8	3,9 ab	3,4	6,0 c	2,7	4,8 a	1,5	4,8 a	2,3	***	***	ns	ns	**
Q- 3 - glu	30,1 a	2,9	28,7 b	5,1	20,0 c	11,5	25,3 c	7,2	23,8 c	6,3	ns	**	*	**	*
Q- 3 - glucu	12,0	2,0	18,6	6,2	17,4	7,3	19,0	4,6	14,8	4,3	*	ns	ns	*	ns
K- 3 - rut	5,2	3,9	7,0	3,6	5,9	3,0	5,6	4,4	6,3	5,1	***	ns	ns	**	ns
K- 3 - glu	4,9 b	2,3	5,6 b	3,1	7,3 a	1,3	6,3 ab	2,6	3,2 c	0,4	**	*	ns	ns	*
Isr- 3 -glu	5,8 c	1,5	8,3 a	3,4	7,1 b	2,8	6,1 c	0,7	7,0 b	1,3	ns	*	ns	ns	***
Miricetina	9,5	3,5	10,9	3,4	8,1	4,5	8,4	5,3	10,3	6,6	***	ns	***	**	**
Quercetina	0,7 b	0,3	0,9 b	0,4	0,9 a	0,1	0,8 a	0,3	0,6 b	0,2	***	***	*	ns	ns
Kaempferol	0,9 b	0,6	1,7 a	0,4	1,1 b	0,3	1,0 b	0,4	1,1 b	0,5	***	*	ns	*	***
Isorhamnetina	0,6 a	0,2	0,6 a	0,4	0,3 b	0,2	0,4 ab	0,2	0,5 a	0,2	***	*	ns	ns	**
TOTAL	107,5	3,4	119,3	3,6	93,6	4,3	101,7	3,9	99,4	3,6	***	ns	***	ns	*

Valores con letras diferentes (a-c) dentro de una misma fila son significativamente diferentes de acuerdo con el test Fisher LSD ($P < 0.05$). Los asteriscos *, **, *** indican el grado de significación $P < 0.05$, $P < 0.01$, $P < 0.001$ respectivamente; ns indica que no existen diferencias significativas.

Si observamos los resultados obtenidos desde el punto de vista de las subzonas, vemos que existen diferencias significativas para el 75% de los compuestos identificados con una significación muy alta ($p < 0.001$) para la quercetina-3-galactósido y para la quercetina, una significación alta ($p < 0.01$) para la miricetina-3-glucósido y la quercetina-3-glucósido y una significación media ($p < 0.05$) para el kaempferol, la isorhamnetina, la quercetina-3-rutinósido, el kaempferol-3-glucósido y la isorhamnetina-3-glucósido. Por lo

que respecta al factor exposición, decir que para los flavonoles ha supuesto la significación más baja de todos los factores estudiados, existiendo diferencias significativas para solo tres de los doce compuestos identificados (un 25 % del total), siendo esta muy alta para la miricetina y media para la quercetina-3-glucósido y la quercetina. Si consideramos el factor altitud, decir que presenta una significación para el 50 % de los flavonoles, ligeramente superior a la que mostró este parámetro para los antocianos y que, así mismo, esta significación ha sido alta para la quercetina-3-glucósido, el kaempferol-3-rutinósido y la miricetina, y media en el caso de la miricetina-3-glucósido, la quercetina-3-glucurónido y el kaempferol. Solo para cuatro flavonoles ha habido diferencias significativas con la temperatura; para tres de ellos, el kaempferol-3-glucósido, la quercetina y el kaempferol esta ha sido alta y para la isorhamnetina-3-G, media. En este caso, la significación ha sido ligeramente inferior a la encontrada para este parámetro en nuestro estudio de antocianos.

Para finalizar, la interacción año por subzona obtuvo significación para el 67 % de los compuestos identificados, siendo ésta muy alta en el caso de la quercetina-3-rutinósido, la isorhamnetina-3-glucósido y el kaempferol, alta para la quercetina-3-galactósido, la miricetina y la isorhamnetina, y media para los glucósidos de la quercetina y el kaempferol.

Si tenemos en cuenta ahora los resultados obtenidos para los flavonoles totales, vemos que existe una significación muy alta con el año y la exposición mientras que para la interacción subzona por año esta ha sido media. Para el resto de factores no se ha mostrado ningún tipo de significación, lo que indica la estabilidad de esta familia de compuestos fenólicos para dichos factores.

Como se puede ver en la Tabla 51 la subzona de Ribeiras do Sil, con un total de 119,3 mg/Kg, ha presentado la mayor concentración de flavonoles, mientras que el menor contenido para esta familia de compuestos se ha obtenido para la subzona de Ribeiras do Miño con un total de 93,6 mg/Kg.

Una vez conocido el grado de significación de cada uno de los factores ambientales con los flavonoles, al igual que hemos hecho para los antocianos, hemos realizado una comparación de medias; para el caso de las subzonas los resultados aparecen en la propia Tabla 51, mientras que para el resto de factores se mostrará posteriormente en sus respectivas tablas.

Trataremos de determinar ahora qué factores ambientales tienen mayor responsabilidad en la significación encontrada para años y subzonas, para lo que abordaremos en primer lugar el estudio de la relación entre concentración de flavonoles y precipitación efectiva registrada en cada subzona y año. Así, en la Tabla 52 se muestran los valores correspondientes a este parámetro en cada una de las subzonas de la D.O. y para cada uno de los años estudiados.

Como ya indicamos en el estudio de antocianos, se han observado importantes diferencias en cuanto a la pluviometría registrada en las distintas subzonas y para cada uno de los años del período 2009-2012. Se puede indicar, en cualquier caso, que Ribeiras do Miño y Ribeiras do Sil fueron las subzonas más lluviosas con una precipitación efectiva media (Pe) de 322 y 286 mm respectivamente y que la subzona de Amandi, con 245 mm de Pe, fue la más seca. Debemos hacer constar de nuevo que el año 2012 fue un año atípico por lo que a la precipitación total anual se refiere, con un período invernal en el que la lluvia ha sido escasa, pero con un total anual que ha alcanzado, cuando no superado, los valores habituales en la zona.

Tabla 52. Concentración de flavonoles (mg/Kg) y precipitación efectiva (Pe) de cada subzona y año.

Subzona		2009	2010	2011	2012	Promedio
Amandi	Pe (mm)	222	314	194	252	245
	mg/Kg	96,3	115,4	86,1	132,4	107,5
R. do Sil	Pe (mm)	226	329	221	369	286
	mg/Kg	100,9	124,8	120,2	131,1	119,3
R. do Miño	Pe (mm)	284	368	279	354	322
	mg/Kg	65,7	80,5	91,5	135,1	93,2
Chantada	Pe (mm)	307	287	226	285	276
	mg/Kg	101,8	58,7	88,5	159,0	102,0
Q-Bibei	Pe (mm)	329	221	218	336	276
	mg/Kg	75,2	109,0	94,1	119,4	99,4

La afirmación general de Ojeda *y col.* (2002) y Koundouras *y col.* (2006) de que en situaciones de déficit hídrico se producen mejores cosechas y por tanto una mayor concentración de compuestos fenólicos, no coincide con lo observado por Kennedy *y col.* (2002) para flavonoles, para los que refiere una

ligera disminución en estas situaciones. En cualquier caso, afirma también que los aumentos de concentración de esta familia de compuestos cuando aumenta la precipitación, no son significativos. En nuestro caso, y tal como se puede ver en la Tabla 52, la relación escasa precipitación/bajo contenido en flavonoles solo se cumple para la subzona de Amandi en 2011, y la relación contraria (mayor precipitación/menor concentración) para la subzona Ribeiras do Miño cuando se consideran los valores medios de los cuatro años de estudio. Así pues, no se puede sacar ninguna conclusión de forma definitiva.

En la Figura 59 se representan la distribución espacial de los valores recogidos en la Tabla 52, con el objetivo de facilitar la visualización gráfica de los mismos.

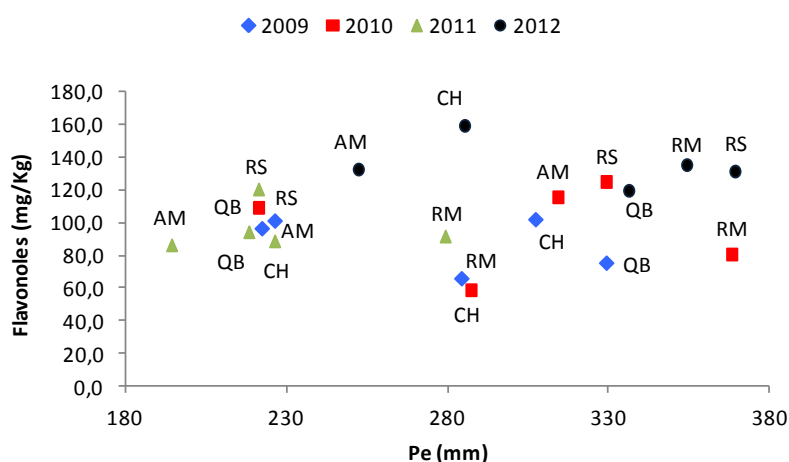


Figura 59. Relación entre la precipitación efectiva (Pe) y la concentración de flavonoles (mg/Kg) en cada año y subzona.

Discutiremos ahora (Tabla 53) los datos correspondientes a la temperatura efectiva (Te) en relación a los contenidos en flavonoles encontrados en nuestras muestras en las distintas subzonas de la D.O. Ribeira Sacra en los años 2009 a 2012.

Tabla 53. Relación entre la concentración de flavonoles (mg/Kg) y la temperatura efectiva (Te) en cada año y subzona de la D.O. Ribeira Sacra.

Subzona		2009	2010	2011	2012	Promedio
Amandi	Te (°C)	17,9	18,0	18,8	17,9	18,2
	mg/Kg	96,3	115,4	86,1	132,4	107,5
R. do Sil	Te (°C)	17,2	17,3	17,5	17,3	17,3
	mg/Kg	100,9	124,8	120,2	131,1	119,3
R. do Miño	Te (°C)	17,0	17,2	17,9	16,8	17,2
	mg/Kg	65,7	80,5	91,5	135,1	93,2
Chantada	Te (°C)	17,0	17,1	17,8	17,1	17,1
	mg/Kg	101,8	58,7	88,5	159,0	102,0
Q-Bibei	Te (°C)	17,7	17,3	18,6	17,6	17,8
	mg/Kg	75,2	109,0	94,1	119,4	99,4

Diremos en primer lugar que Roubelakis-Angelakis y Kliewer en 1986 indicaban que los flavonoles responden a la temperatura de forma distinta a como lo hacen los antocianos, de forma que a mayor temperatura mayor concentración de flavonoles, una afirmación que en modo alguno podría corroborarse al observar nuestros resultados. Sugieren estos autores que la regulación de estas dos familias de compuestos fenólicos en la uva es independiente, lo que llama poderosamente la atención si tenemos en cuenta que antocianos y flavonoles pertenecen al grupo de los flavonoides y comparten la misma ruta metabólica desde el punto común de los dihidroflavonoles. En efecto para nada concuerdan nuestros resultados con esa afirmación general, y así, resulta paradójico ver como Chantada, con 17 °C de Te, presenta el mayor contenido de flavonoles en el año 2009 mientras que Ribeiras do Miño, con la misma Te, presenta ese año la menor concentración de antocianos de todas las subzonas. Solo para el 2011 y en la subzona de Ribeiras do Sil se cumpliría esta hipótesis. Y tampoco se cumple que a mayor temperatura se obtengan las menores concentraciones de estos compuestos. Así las cosas, resulta difícil poder encontrar alguna relación entre estos dos parámetros, algo que coincide con la tesis de Spayd *y col.* (2002), que sostienen que la temperatura tiene poco o ningún efecto sobre la concentración de flavonoles.

Presentaremos ahora de forma espacial (Figura 60), al igual que hemos hecho con anterioridad para los antocianos, los datos de la Tabla 53. En la

citada figura se puede observar que en la relación Te/contenido en antocianos parece haber una mayor influencia del año que de la subzona.

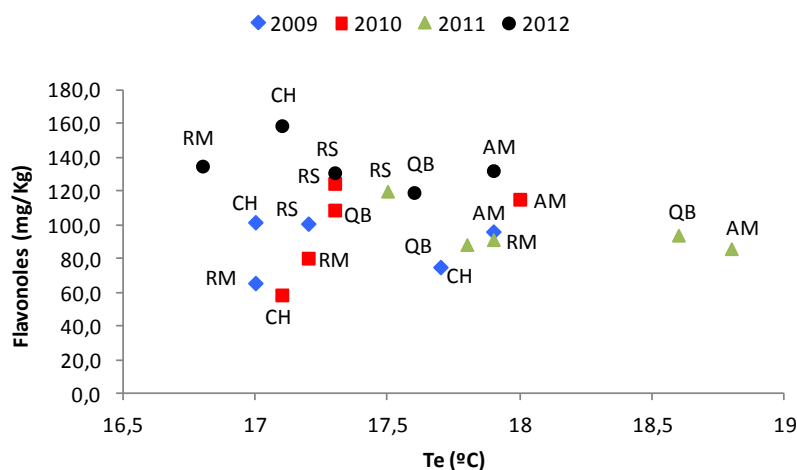


Figura 60. Relación entre la temperatura efectiva (Te) y la concentración de flavonoles (mg/Kg) en cada año y subzona.

Todavía resultan menos esclarecedores los resultados obtenidos cuando se comparan con los valores de la temperatura máxima media en el mes de septiembre. Como se puede ver en la Tabla 54 y en la Figura 61, resulta difícil poder sacar alguna conclusión con un mínimo de coherencia, como no sea –una vez más– la de la existencia de una cierta dependencia del año.

Tabla 54. Concentración de flavonoles (mg/Kg) y temperatura máxima media (TM) en el mes de septiembre de cada subzona y año.

Subzona		2009	2010	2011	2012	Promedio
Amandi	TM (°C)	32,7	33,7	34,9	34,6	34,0
	mg/Kg	96,3	115,4	86,1	132,4	107,5
R. do Sil	TM (°C)	27	31,3	33,1	32,8	31,1
	mg/Kg	100,9	124,8	120,2	131,1	119,3
R. do Miño	TM (°C)	27,7	31,3	32	29,4	30,1
	mg/Kg	65,7	80,5	91,5	135,1	93,2
Chantada	TM (°C)	25,6	29,7	30,1	33	29,6
	mg/Kg	101,8	58,7	88,5	159,0	102,0
Q-Bibei	TM (°C)	28	27,2	26,3	29,6	27,8
	mg/Kg	75,2	109,0	94,1	119,4	99,4

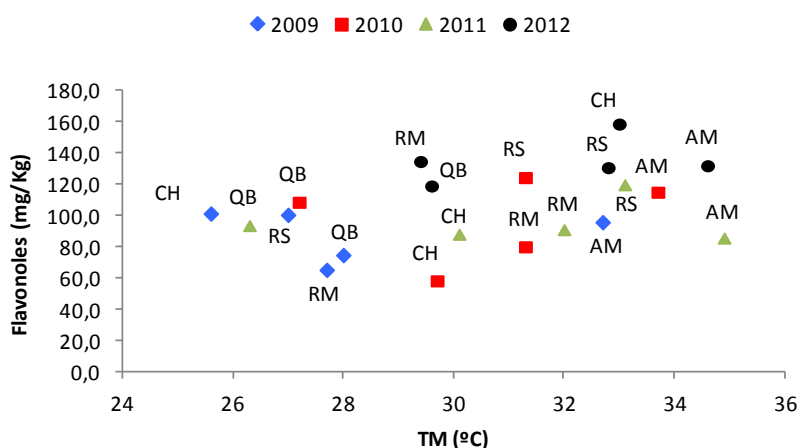


Figura 61. Relación entre la temperatura máxima media en el mes de septiembre (TM) y la concentración de flavonoles (mg/Kg) en cada año y subzona.

Veremos ahora si comparando el contenido en flavonoles con los datos de la amplitud térmica (AT) en el mes de septiembre, podemos obtener alguna información que nos permita concluir de forma más certera sobre el papel de la temperatura en la concentración de estos compuestos fenólicos. Así, en la Tabla 55 y en la Figura 62 se muestran de forma comparada los resultados obtenidos para estos dos parámetros.

Tabla 55. Concentración de flavonoles (mg/Kg) y amplitud térmica (AT) en el mes de septiembre de cada subzona y año.

Sub		2009	2010	2011	2012	Promedio
AM	AT °C (max-min)	21,3 (32,7 - 11,5)	22,2 (33,7 - 11,5)	21,3 (34,9 - 13,5)	22,1 (34,6 - 12,5)	21,9
	mg/Kg	96,3	115,4	86,1	132,4	107,5
RS	AT °C (max-min)	15,6 (27,0 - 11,4)	20,4 (29,5 - 9,1)	18,2 (30,2 - 12,0)	19,4 (30,1 - 10,7)	19,3
	mg/Kg	100,9	124,8	120,2	131,1	119,3
RM	AT °C (max-min)	15 (27,7 - 11,7)	20,2 (31,1 - 11,0)	19 (32,0 - 13,0)	18,2 (29,4 - 11,2)	19,1
	mg/Kg	65,7	80,5	91,5	135,1	93,2
CH	AT °C (max-min)	13,6 (25,6 - 12,0)	19,9 (29,7 - 9,9)	17,5 (30,1 - 12,6)	21,4 (33,0 - 11,6)	19,6
	mg/Kg	101,8	58,7	88,5	159,0	102,0
QB	AT °C (max-min)	17,2 (28,0 - 10,8)	16,2 (27,2 - 11,0)	18,5 (30,2 - 11,7)	18,9 (29,6 - 10,7)	17,9
	mg/Kg	75,2	109,0	94,1	119,4	99,4

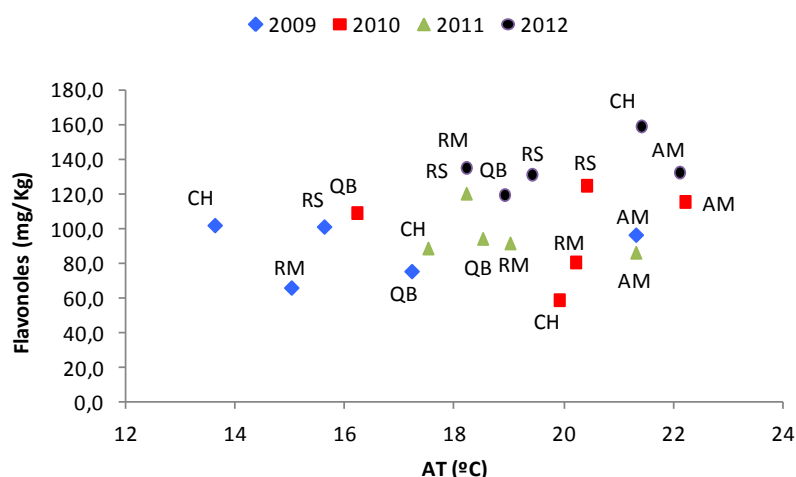


Figura 62. Relación entre la amplitud térmica media (AT) en el mes de septiembre y la concentración de flavonoles (mg/Kg) en cada año y subzona.

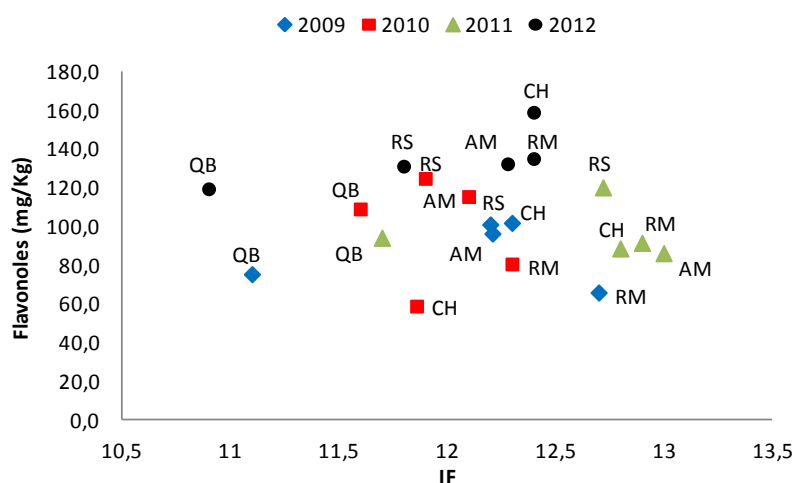
Como se puede ver, no resulta tampoco fácil sacar ninguna conclusión convincente; si acaso decir que en la subzona Ribeiras do Miño y para el año 2009 se observa una relación menor amplitud térmica/menor contenido en flavonoles, una relación que está cerca de cumplirse en 2011 en la subzona de Chantada. Para todas las demás situaciones no parece posible concluir de forma general sobre nuestros resultados. En este sentido, entendemos que la afirmación ya adelantada de Spayd *y col.* (2002) en el sentido de que la temperatura apenas tiene efecto sobre la concentración de los flavonoles, parece plenamente justificada.

Para finalizar con el apartado de la influencia de la temperatura sobre la concentración de flavonoles observaremos (Tabla 56) el comportamiento del factor IF en relación con esta concentración. En cualquier caso, debemos tener en cuenta que (tal como se puede ver en el Anexo III), los resultados obtenidos en nuestro análisis de correlación lineal no permiten concluir la existencia de esta correlación.

Tabla 56. Concentración de flavonoles (mg/Kg) y clasificación de las noches según el Índice del Frio Nocturno (IF) para cada subzona y año.

Subzona		2009	2010	2011	2012	Promedio
Amandi	IF	12,2	12,1	13,0	12,3	12,4
	mg/Kg	96,3	115,4	86,1	132,4	107,5
R. do Sil	IF	12,2	11,9	12,7	11,8	12,2
	mg/Kg	100,9	124,8	120,2	131,1	119,3
R. do Miño	IF	12,7	12,3	12,9	12,4	12,7
	mg/Kg	65,7	80,5	91,5	135,1	93,2
Chantada	IF	12,3	11,9	12,8	12,4	12,4
	mg/Kg	101,8	58,7	88,5	159,0	102,0
Q-Bibei	IF	11,1	11,6	11,7	10,9	11,4
	mg/Kg	75,2	109,0	94,1	119,4	99,4

Valores de IF entre 12 y 14, noches frías; valores de IF ≤ 12 , noches muy frías (Tonietto, 1999),

**Figura 63.** Relación entre el IF y la concentración de flavonoles (mg/Kg) en cada uno de los años estudiados (2009-2012).

Basta con observar que para la subzona de Quiroga-Bibei, la única en la que existe una diferenciación con todas las demás por presentar IFs que se corresponden con noches muy frías, no se cumple ningún tipo de correlación con las concentraciones obtenidas en los cuatro años para esa subzona, para poder afirmar que el contenido en flavonoles no guarda una relación con la

temperatura nocturna y que las diferencias observadas se deben a la incidencia de algún otro factor. La Figura 63 permite observar gráficamente como la subzona Quiroga-Bibei se separa del resto de las subzonas para este índice.

Una vez completado el análisis de los resultados para los flavonoles en función de las subzonas, y teniendo en cuenta que el factor año ha sido el que mayor significación ha presentado para esta familia de compuestos fenólicos, expondremos los resultados para los cuatro años considerando la totalidad de las quince parcelas con independencia de la subzona a la que pertenezcan (Tabla 57). Perseguimos con este análisis conocer como se han comportado los diferentes años del período 2009-2012 en cuanto a la concentración de los distintos compuestos flavonólicos identificados.

La observación de la Tabla 57 permite deducir que el año 2012 presentó la concentración más elevada de flavonoles totales (148,35 mg/Kg) y, también, para la práctica totalidad de los compuestos que han mostrado significación; de hecho, solo tres (quercetina, kaempferol e isorhamnetina) han obtenido una concentración inferior a la alcanzada en alguno de los otros años. Por otro lado, el contenido más bajo para esta familia de compuestos fenólicos, con una concentración de 79,96 mg/Kg, se dio en el año 2009.

Tabla 57. Concentración media (mg/kg) en el período 2009-2012 de los flavonoles aislados y comparación de medias (a-c) obtenida tras el análisis de Fisher LSD ($P < 0.05$) en función del año.

Flavonoles	2009		2010		2011		2012	
	media	SD	media	SD	media	SD	media	SD
My- 3- glu	16,8 c	7,1	16,7 c	8,4	23,1 b	7,9	50,7 a	8,4
Q- 3 - rut	1,4 a	0,5	1,6 a	0,6	0,5 b	0,3	1,8 a	0,3
Q- 3 - gal	2,6 c	0,0	4,1 b	0,0	6,2 a	0,7	5,7 a	1,1
Q- 3 - glu	20,7	9,7	24,0	6,1	30,1	5,4	28,9	5,0
Q- 3 - glucu	13,0 b	2,5	13,5 b	2,2	21,2 a	2,4	18,5 ab	4,7
K- 3 - rut	4,1 b	1,4	4,7 b	1,5	3,7 b	0,4	11,8 a	1,6
K- 3 - glu	5,7 b	0,5	4,8 b	0,4	4,7 b	0,2	7,1 a	0,1
Isr- 3 - glu	5,7	0,2	7,0	2,2	8,6	3,6	6,7	0,2
Miricetina	7,4 b	3,2	7,2 b	0,2	7,2 b	1,9	15,7 a	2,0
Quercetina	0,9 a	0,4	0,9 a	0,2	0,9 a	0,3	0,5 b	0,2
Kaempferol	1,2 a	0,8	1,3 a	0,5	1,5 a	0,4	0,6 b	0,1
Isorhamnetina	0,4 ab	0,0	0,6 a	0,1	0,5 ab	0,0	0,3 b	0,0
TOTAL	79,96 b	3,35	86,48 b	5,76	104,75 c	4,02	148,35 a	4,46

Valores con letras diferentes (a-c) en una misma fila indican diferencias significativas de acuerdo con el test Fisher ($P < 0.05$).

Como hemos indicado con anterioridad, algunos autores (entre ellos Kennedy *y col.*, 2002) relacionan la escasez de agua con la ligera disminución en el contenido en flavonoles, lo que lleva a pensar que un exceso de lluvia pueda provocar el efecto contrario, que podría justificar el que el año 2012 (el más lluvioso del período estudiado) haya sido también el que más contenido en flavonoles ha presentado. En cualquier caso, y como ya vimos al estudiar la relación entre concentración de flavonoles y precipitación efectiva, otros autores como Koundouras *y col.* (2006) sostienen la tesis contraria, lo que nos lleva a pensar que este contenido superior en flavonoles del año 2012 no debe estar relacionado –al menos íntimamente– con la pluviometría y que, por tanto, ha de haber algún otro factor, bien sea ambiental, biológico o cultural, que afecte al aumento o disminución de la concentración de flavonoles. No debemos olvidar que la primera parte de este año fue extrañamente seca y tampoco que nuestro estudio no aborda la problemática relacionada con el contenido de agua en el suelo. De lo discutido con anterioridad para tratar de establecer una relación entre temperatura y concentración de flavonoles tampoco se pueden extraer conclusiones que permitan establecer una relación directa entre ambos factores.

Así pues, y para tratar de explicar estos resultados, siguiendo el mismo esquema de trabajo aplicado con anterioridad para antocianos, hemos analizado estadísticamente los datos agrupando para ello las parcelas en diferentes rangos de altitud, exposición y temperatura, y trataremos de establecer alguna relación entre el contenido en flavonoles y alguno de estos parámetros ambientales. En este sentido, y para cada uno de estos tres factores, hemos elaborado unas tablas en las que presentamos la concentración media y la desviación típica obtenidas para los flavonoles aislados junto a la comparación de medias obtenida para aquellos para los que se ha visto que existía significación.

Como podemos ver en la Tabla 58, el factor exposición solamente muestra significación para tres flavonoles (quercetina-3-glucósido, miricetina y quercetina), pudiéndose observar que al igual que sucedía para los antocianos, las muestras establecidas en parcelas con exposición S son las que mayor contenido en flavonoles presentan; debemos hacer constar, en cualquier caso,

que las parcelas con exposición SO (las que presentan menor concentración de antocianos) presentan una concentración de flavonoles similar a las de exposición S, 111 mg/Kg.

Tabla 58. Concentración media (mg/kg) en el período 2009-2012 de los flavonoles aislados y comparación de medias (a-c) obtenida tras el análisis de Fisher LSD ($P<0.05$) para el factor exposición.

Flavonoles	S		NE		SE		SO	
	media	SD	media	SD	media	SD	media	SD
My- 3- glu	29,1	11,4	27,2	11,3	25,4	12,9	28,6	9,7
Q- 3 - rut	1,7	0,7	1,1	0,1	1,1	0,6	1,2	1,0
Q- 3 - gal	4,3	1,5	6,7	2,7	3,6	1,5	5,4	2,0
Q- 3 - glu	30,2 a	15,0	24,8 a	12,2	20,6 b	9,6	24,8 b	10,8
Q- 3 - glucu	16,8	7,1	14,8	11,7	11,5	5,9	17,8	8,0
K- 3 - rut	7,1	4,2	6,5	3,1	5,3	2,3	6,2	3,6
K- 3 - glu	5,8	2,8	7,7	2,4	3,4	1,5	6,0	1,9
Isr- 3 - glu	7,2	2,6	8,5	3,6	5,5	2,5	7,4	2,0
Miricetina	9,9 a	2,2	7,8 b	3,6	7,1 b	3,5	10,9 a	5,6
Quercetina	0,8 a	0,3	0,7 a	0,4	0,5 b	0,4	0,9 a	0,3
Kaempferol	1,2	0,6	1,1	0,3	0,9	0,2	1,3	0,4
Isorhamnetina	0,4	0,1	0,4	0,2	0,3	0,2	0,5	0,2
TOTAL	111 a	46	107 b	36	85 c	23	111 a	26

Valores con letras diferentes (a-c) en una misma fila indican diferencias significativas de acuerdo con el test Fisher ($P<0.05$).

Por su parte, es en las parcelas con exposición SE en las que menos concentración de flavonoles presentan nuestras muestras, 85 mg/kg de piel de uva, debiéndose destacar el relativamente alto contenido en estos compuestos (107 mg/Kg) en las parcelas con orientación NE, lo que diferencia el comportamiento de estos derivados fenólicos con respecto al de los antocianos.

De acuerdo con Spayd *y col.* (2002) la exposición a la luz solar provoca el aumento en la concentración de flavonoles, tanto el de los aglicones como el de las formas glicosiladas. En este sentido, tiene lógica que sean las parcelas con exposición S y SO las que mayor concentración presentan, pues son estas zonas donde la radiación solar es más acusada; no debemos olvidar tampoco que si bien es cierto que luz y temperatura están íntimamente ligadas, Spayd *y col.* (2002) afirman que la temperatura apenas tiene efecto sobre la concentración de flavonoles y que es la exposición a la luz lo que provoca el aumento de su concentración.

Consideraremos ahora el factor altitud y su incidencia sobre el contenido en flavonoles de las uvas de *Mencia*, y así, en la Tabla 59 se muestran los resultados obtenidos para nuestras muestras.

Tabla 59. Concentración media (mg/kg) en el periodo 2009-2012 de los flavonoles aislados y comparación de medias (a-c) obtenida tras el análisis de Fisher LSD ($P<0.05$) en función de la altitud.

Flavanonoles	200-300		300-400		400-500	
	media	SD	media	SD	media	SD
My- 3- glu	24,9 ^b	4,4	29,5 ^a	8,4	29,5 ^a	7,3
Q- 3 - rut	1,3	0,5	1,4	0,4	1,1	0,9
Q- 3 - gal	3,8	1,5	5,2	3,2	5,6	3,0
Q- 3 - glu	21,1 ^c	8,7	29,9 ^a	5,1	25,9 ^b	2,7
Q- 3 - glucu	13,1 ^b	7,1	18,5 ^a	9,0	19,1 ^a	4,4
K- 3 - rut	6,0 ^{ab}	3,8	6,8 ^a	2,5	5,6 ^b	4,0
K- 3 - glu	3,2	0,4	7,1	0,8	5,7	2,8
Isr- 3 -glu	6,1	2,3	7,4	3,5	7,8	3,0
Miricetina	9,7 ^a	3,8	9,7 ^a	4,0	9,5 ^b	3,8
Quercetina	0,6	0,3	0,8	0,5	1,0	0,0
Kaempferol	0,9 ^b	0,4	1,1 ^b	0,6	1,6 ^a	0,3
Isorhamnetina	0,4	0,2	0,4	0,2	0,5	0,1
TOTAL	89,5	15,3	117,7	53,2	112,8	41

Valores con letras diferentes (a-c) en una misma fila indican diferencias significativas de acuerdo con el test Fisher ($P<0.05$).

Como se puede ver, la mayor concentración de flavonoles se obtuvo en parcelas situadas a altitudes comprendidas entre los 300 y los 400 metros (117,7 mg/Kg) seguidas de aquellas que se encuentran distribuidas en un rango de altitud entre 400 y 500 metros (112,8 mg/Kg). Debemos destacar que la incidencia de este factor en los flavonoles parece cobrar mayor importancia que para el caso de los antocianos (no hay más que ver las diferencias entre los valores máximos y mínimos en ambos casos). Sabemos que la altitud puede ejercer un importante efecto sobre la maduración de la uva y por tanto sobre la composición del vino, claramente relacionado con el clima local (Falcão *y col.* 2008). Contrariamente a lo que ocurriría con los antocianos, a altitudes bajas es donde se registra menor concentración de flavonoles, y parece lógico pensar que altitudes más elevadas, que suponen un mayor aporte de luz solar, puedan facilitar una mayor concentración de flavonoles.

Para finalizar este capítulo, presentaremos los resultados obtenidos para la relación entre los compuestos flavonólicos y los rangos de temperatura media durante el período vegetativo de la vid existente en la Ribeira Sacra. Como podemos ver en la Tabla 60 la temperatura solo muestra diferencias significativas para cuatro de estos compuestos, lo que indica la gran independencia del resto de compuestos hacia este factor, y parece confirmar la escasa influencia de la temperatura en el contenido de los flavonoles tal y como Spayd *y col.* (2002). La observación de la tabla permite concluir que, en nuestro caso, la concentración de flavonoles aumenta con la temperatura hasta los 18,5 °C y a partir de aquí sufre una ligera disminución que se mantiene relativamente estable hasta los 19,6 °C.

Tabla 60. Concentración media (mg/kg) en el período 2009-2012 de los flavonoles aislados y comparación de medias (a-c) obtenida tras el análisis de Fisher LSD ($P<0.05$) para el factor temperatura.

Flavanonoles	≤16.5°C		16.6-17.5 °C		17.6-18.5 °C		18.6-19.5 °C		≥19.6 °C	
	media	SD	media	SD	media	SD	media	SD	media	SD
My- 3- glu	19,4	2,3	28,7	10,2	30,5	7,6	25,9	4,6	24,2	3,2
Q- 3 - rut	1,9	0,8	1,0	0,7	1,4	0,1	1,0	0,3	1,3	1,1
Q- 3 - gal	2,7	0,7	4,2	0,0	5,5	0,3	5,0	0,3	5,0	4,3
Q- 3 - glu	23,2	0,1	21,0	0,3	28,4	1,1	27,7	0,1	26,4	0,1
Q- 3 - glucu	14,5	3,3	15,5	3,0	18,3	0,8	15,8	0,0	17,2	0,6
K- 3 - rut	4,7	0,8	6,0	0,9	7,1	0,6	5,6	0,4	7,2	1,3
K- 3 - glu	7,4 a	1,6	4,5 c	0,0	6,0 b	4,9	4,6 c	4,0	6,0 b	1,8
Isr- 3 -glu	6,0 b	0,8	5,5 b	0,2	7,7 a	1,9	7,5 a	0,0	7,2 a	0,5
Miricetina	7,5	1,7	9,2	1,8	10,7	1,1	8,6	1,1	10,6	3,2
Quercetina	0,9 b	0,2	0,8 b	0,4	0,8 a	0,1	1,6 a	0,2	0,6 b	0,1
Kaempferol	1,3 b	0,0	0,9 b	0,1	1,2 b	0,3	2,3 a	0,6	1,1 b	0,2
Isorhamnetina	0,3	0,1	0,3	0,0	0,5	0,4	0,5	0,1	0,4	0,0
TOTAL	89,9	12,8	97,6	39,6	118,1	30,6	104,1	31,8	107,2	11,0

Valores con letras diferentes (a-c) en una misma fila indican diferencias significativas de acuerdo con el test Fisher ($P<0.05$).

Como resumen final de este apartado, podemos concluir que las parcelas con exposiciones S-SO y altitudes de entre 300 y 450 metros serían, en principio, las más adecuadas para la obtención de mostos con mayor contenido en flavonoles, lo que permitiría elaborar vinos con mayores efectos beneficiosos para la salud. Con mayor prevención podríamos añadir que aquellas parcelas en las que las temperaturas efectivas medias oscilen entre los 17 y los 19 °C, podrían favorecer el aumento de la concentración de estos compuestos.

FLAVAN-3-OLES

En la Figura 64 presentamos el cromatograma de HPLC de una de nuestras muestras, capturado a 280 nm; en el aparecen numerados los picos correspondientes a los flavan-3-oles.

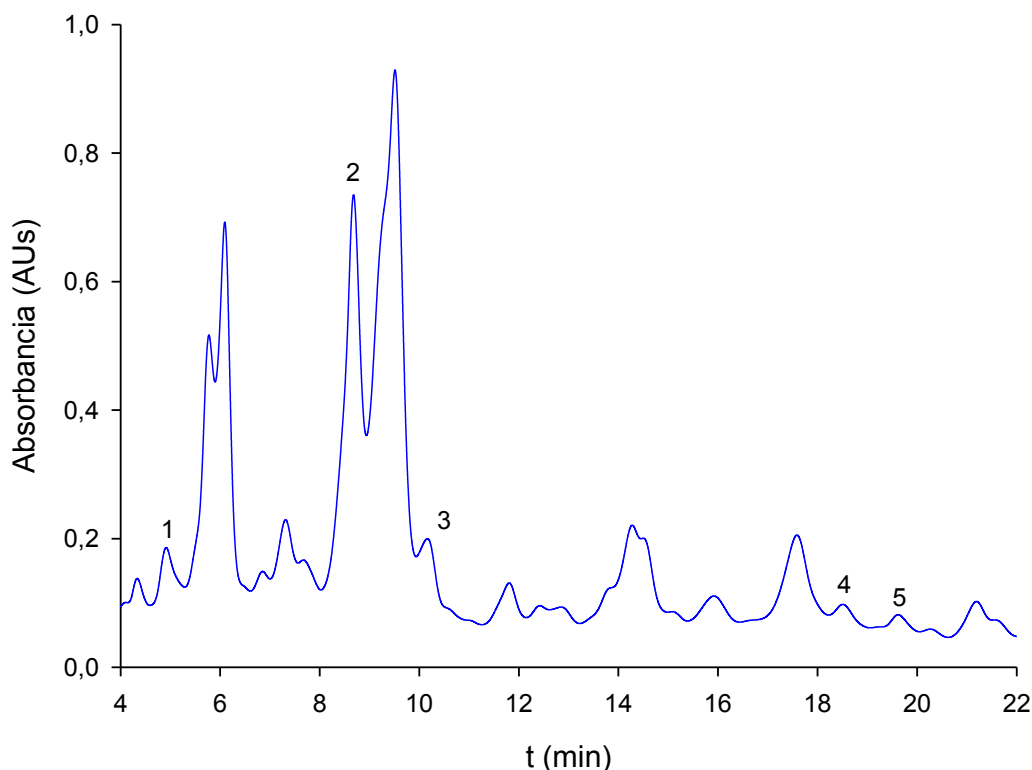
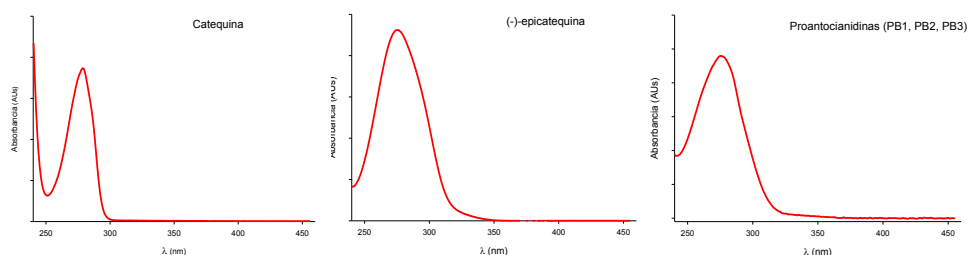


Figura 64.- Cromatograma tipo de HPLC para un extracto fenólico de pieles de *Mencia* capturado a 280 nm. La identificación de los picos se muestra en la Tabla 62.

La integración del cromatograma obtenido para cada muestra –para lo que hemos seguido a Zamuz (2013)- permitió identificar un total de cinco flavan-3-oles y nueve derivados hidroxicinámicos que serán estudiados con posterioridad. En la Tabla 61 se muestran sus características cromatográficas en HPLC y espectrofotométricas en UV-visible (DAD) y la identificación de cada compuesto; por su parte, en la Figura 65 se muestran sus espectros UV-visible adquiridos entre 240 y 450 nm con el detector de diodos (DAD).

Tabla 61. Tiempos de retención y características espectrales de los compuestos flavan-3-oles identificados.

pico	tR (min)	λ max (nm) DAD	identificación
1	4.9	279.6	Proantocianidina B1 (PB1)
2	8.7	279,6	Proantocianidina B3 (PB3)
3	10.2	279.6	(+)-catequina
4	18.5	279,6	Proantocianidina B2 (PB2)
5	19,6	279,6	(-)-epicatequina

**Figura 65.** Espectros UV-vis en DAD (240-450 nm) de los Flavan-3-oles identificados.

Siguiendo el mismo criterio utilizado con anterioridad en la discusión de los resultados, a partir de los cromatogramas obtenidos para cada muestra se ha calculado la concentración (en mg/Kg de piel) de cada uno de los compuestos aislados, tratándose luego estadísticamente los resultados con el objetivo de establecer las posibles relaciones entre el contenido de cada uno de ellos y los diferentes parámetros climáticos estudiados, lo que permitirá conocer así el grado de significación entre ellos.

En este sentido, en la Tabla 62 se muestran los resultados del análisis estadístico de significación de los factores año, subzona, exposición, altitud y temperatura (y el de la interacción subzona/año), para cada uno de los cinco compuestos identificados en las cinco subzonas de la Denominación de Origen; en ella, junto a la media y a la desviación típica de los valores de la concentración obtenidos para cada uno de estos flavan-3-oles, y al igual que

hemos hecho con anterioridad para antocianos y flavonoles, se presentan los resultados del análisis de comparación de medias en función de las subzonas.

Tabla 62. Concentración media (mg/kg) en el periodo 2009-2012 de los flavan-3-oles y significación de los factores año, subzona, exposición, altitud, temperatura e interacción entre año y subzona. Resultado del análisis de comparación de medias para el factor subzona.

Flavan-3-oles	AMANDI		R. DO SIL		R. DO MIÑO CHANTADA		Q-BIBEI		Significación						
	media	SD	media	SD	media	SD	media	SD	media	SD	A	S	EX	ALT	T SxA
PB1	0,9 b	0,2	1,3 b	1,1	1,2 b	0,5	1,9 a	1,1	1,9 a	1,1	**	***	***	***	ns **
PB3	22,1	14,9	27,2	19,5	17,5	5,6	21,6	7,4	18,9	5,9	**	ns	*	ns	ns **
catequina	2,4 b	1,3	3,1 a	0,4	1,6 c	0,4	1,4 c	0,7	2,3 a	0,2	**	**	ns	ns	ns **
PB2	1,5 b	0,5	1,3 c	0,4	2,3 a	0,9	1,3 c	0,6	1,7 b	0,9	***	***	ns	ns	** ***
epicatequina	0,9	0,3	0,7	0,3	0,5	0,1	0,6	0,2	0,6	0,1	ns	ns	ns	ns	ns ns
TOTAL	27,8	3,5	33,6	4,3	23,3	1,5	27,0	2,0	25,6	1,6	*	ns	***	ns	ns **

Valores con letras diferentes (a-c) dentro de una misma fila son significativamente diferentes de acuerdo con el test Fisher LSD ($p < 0.05$). Los asteriscos *, **, *** indican el grado de significación $p < 0.05$, $p < 0.01$, $p < 0.001$ respectivamente; ns indica que no existen diferencias significativas. catequina: (+)-catequina; epicatequina: (-)-epicatequina.

Tal y como sucedía para los antocianos y los flavonoles, el factor año sigue mostrando un grado de significación importante, para el 80% de los compuestos, siendo esta muy alta ($p < 0.001$) para la proantocianidina B2 (PB2) y alta ($p < 0.01$) para las PB1 y PB3 y para la (+)-catequina. Kumšta *y col.* (2012), trabajando con vinos blancos de la variedad Riesling, encuentran una significación elevada entre (+)-catequina y (-)-epicatequina y el *terroir*, pero no entre el año y estos derivados monoméricos, lo que concuerda con nuestros resultados para la (-)-epicatequina. Si observamos ahora los resultados obtenidos desde la óptica de las subzonas, vemos que existen diferencias significativas para tres de los cinco compuestos identificados (el 60 % del total) con una significación muy alta para PB1 y PB2 y una significación alta para la (+)-catequina. Por su parte, la exposición solo resultó significativa para dos flavan-3-oles, las proantocianidinas PB1 y PB3, mientras que la altitud y la temperatura fueron los factores para los que se ha encontrado menor significación (para un 20 % de las muestras) siendo esta significación muy alta para la PB1 en el caso de la altitud y alta para la PB2 en el caso de la temperatura. Por lo que se refiere a la interacción subzona/año, decir que ha mostrado un importante grado de significación para el 80 % de los compuestos, siendo esta muy elevada ($p < 0.001$) para el compuesto PB2 y alta para las otras dos proantocianidinas (PB1 y PB3) y para la (+)-catequina.

Debemos destacar el hecho de que ninguno de los factores estudiados, ni siquiera la interacción subzona por año (SxA), presente significación para la (-)-epicatequina, lo que caracteriza a este compuesto como el más estable dentro del grupo de los flavan-3-oles. Si tenemos en cuenta ahora el contenido total de estos derivados fenólicos, podemos observar que solo existe una significación alta para la exposición y para la interacción subzona por año y media para el año. Para el resto de parámetros no ha habido significación en cuanto al contenido total de flavan-3-oles se refiere.

Como se puede ver en la Tabla 62, al igual que sucedía en el caso de los flavonoles, la subzona de Ribeiras do Sil, con un total de 33,6 mg/Kg, ha presentado la mayor concentración de flavan-3-oles, mientras que el menor contenido para esta familia de compuestos se ha observado en la subzona de Ribeiras do Miño con un total de 23,3 mg/Kg, lo que, al igual que en los flavonoles coincide con la afirmación general (Ojeda *y col.*, 2002; Koundouras *y col.*, 2006) de que en situaciones de escasa precipitación entre floración y vendimia se producen mejores cosechas y por tanto, una mayor concentración de compuestos fenólicos, ya que Ribeiras do Miño y Amandi han sido, respectivamente, las subzonas en las que se ha registrado la mayor y menor pluviometría durante los cuatro años de estudio.

Una vez hemos visto para que compuestos existen diferencias significativas, y tal como hemos hecho para el resto de familias fenólicas, se ha realizado un análisis de comparación de medias (que indicaremos mediante las letras a, b y c) para cada uno de los parámetros considerados en nuestro estudio con el objetivo de conocer cómo se comporta cada uno de aquellos compuestos en función de estos factores; expondremos aquí los resultados obtenidos para subzonas, recogidos en la propia Tabla 62, y trataremos más adelante el resto de factores.

Analizaremos en primer lugar los datos obtenidos, en función de las subzonas, tratando de discutir la incidencia que los diferentes factores ambientales puedan tener sobre la concentración de flavan-3-oles en cada una de ellas. En este sentido, en la Tabla 63 se muestran los resultados correspondientes a la precipitación efectiva (Pe) y la concentración de los flavan-3-oles por subzona y año.

Tabla 63. Concentración de flavan-3-oles (mg/Kg) y precipitación efectiva (Pe) de cada subzona y año.

Subzona		2009	2010	2011	2012	Promedio
Amandi	Pe (mm)	222	314	194	252	245
	mg/Kg	15,7	29,5	26,9	38,7	27,7
R. do Sil	Pe (mm)	226	329	221	369	286
	mg/Kg	25,9	40,5	21,9	46,3	33,7
R. do Miño	Pe (mm)	284	368	279	354	322
	mg/Kg	25,3	26,0	14,9	26,8	23,3
Chantada	Pe (mm)	307	287	226	285	276
	mg/Kg	27,3	31,1	17,1	32,7	27,0
Q-Bibei	Pe (mm)	329	221	218	336	276
	mg/Kg	30,6	28,9	17,3	25,3	25,5

Para Castellarin *y col.* (2007) existen pocas diferencias significativas entre concentración de flavan-3-oles (y particularmente para el caso de las proantocianidinas) y la escasez de agua, una afirmación que no coincide con lo defendido por Kennedy *y col.* (2002) que argumentan que en estas situaciones se produce un aumento en el contenido de estos compuestos. De la observación de la tabla se puede decir que de nuestros resultados apenas se puede deducir ningún tipo de relación que pueda permitir entender el comportamiento de la precipitación sobre el contenido de flavan-3-oles; así, mientras en el 2009 y en el 2012 las mayores concentraciones de flavan-3-oles se dieron, respectivamente, en las subzonas de Quiroga-Bibei y Ribeiras do Sil, las subzonas en las que también se registraron las mayores precipitaciones en esos años, en el año 2011 la mayor concentración se obtuvo en Amandi a pesar de ser esta la subzona con menor precipitación efectiva registrada, y en el 2010 la menor concentración se obtuvo en Ribeiras do Miño, que durante el período efectivo de vegetación de la vid, registró la mayor de las precipitaciones habidas en este año en la Ribeira Sacra.

En la Figura 66, se muestran los datos de manera espacial, lo que permite visualizar el comportamiento de precipitación y concentración dentro de cada subzona en los años de estudio.

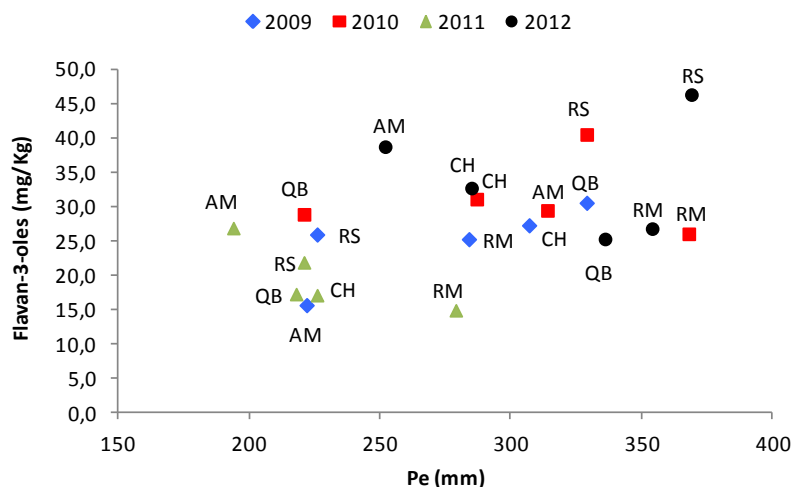


Figura 66. Relación entre la precipitación efectiva (Pe) y la concentración de flavan-3-oles (mg/Kg) en cada uno de los años estudiados (2009-2012).

Así, podemos ver que en el año 2011, en todas las subzonas excepto Amandi, se han obtenido las menores concentraciones anuales de flavan-3-oles con precipitaciones relativamente escasas (entre los 220 y 280 mm de Pe) y lo mismo ocurre para la zona de Amandi en el año 2009. En el otro extremo de la gráfica, la subzona de Ribeiras do Sil presentó en los años 2010 y 2012 los contenidos más elevados de todos los registrados en nuestro estudio, con precipitaciones efectivas superiores (325 y 370 mm de Pe).

Por lo que respecta a la influencia de la temperatura efectiva media (Te) sobre la concentración de flavan-3-oles, debemos citar a Mira de Orduña (2010) y Cohen *y col.* (2012) que observan que el contenido en esta familia de compuestos fenólicos fue superior en las uvas expuestas a mayores temperaturas, si bien discuten si el efecto se debe a la acción de la temperatura o a la influencia de la luz.

En la Tabla 64 vemos que, a pesar de que existen diferencias notables para la concentración de flavan-3-oles tanto entre las subzonas como dentro de cada una de ellas para los distintos años de estudio, no parece existir ninguna relación entre el contenido en flavan-3-oles y las temperaturas efectivas (Te) registradas. Así, en la subzona de Amandi, en la que se registra la mayor Te en todos los años, se dan situaciones contradictorias de tal forma que en el año

2009 se obtiene la concentración de flavan-3-oles más baja de todas las subzonas y en 2011 la más elevada.

Tabla 64. Concentración de flavan-3-oles (mg/Kg) y temperatura efectiva media (Te) de cada subzona y año.

Subzona		2009	2010	2011	2012	Promedio
Amandi	Te (°C)	17,9	18,0	18,8	17,9	18,2
	mg/Kg	15,7	29,5	26,9	38,7	27,7
R. do Sil	Te (°C)	17,2	17,3	17,5	17,3	17,3
	mg/Kg	25,9	40,5	21,9	46,3	33,7
R. do Miño	Te (°C)	17,0	17,2	17,9	16,8	17,2
	mg/Kg	25,3	26,0	14,9	26,8	23,3
Chantada	Te (°C)	17,0	17,1	17,8	17,1	17,1
	mg/Kg	27,3	31,1	17,1	32,7	27,0
Q-Bibei	Te (°C)	17,7	17,3	18,6	17,6	17,8
	mg/Kg	30,6	28,9	17,3	25,3	25,5

En la Figura 67 se muestran gráficamente los resultados obtenidos para la relación concentración de flavan-3-oles/temperatura efectiva media en cada subzona y año. Su observación solo permite concluir que los resultados de esta relación se agrupan básicamente en función de los años.

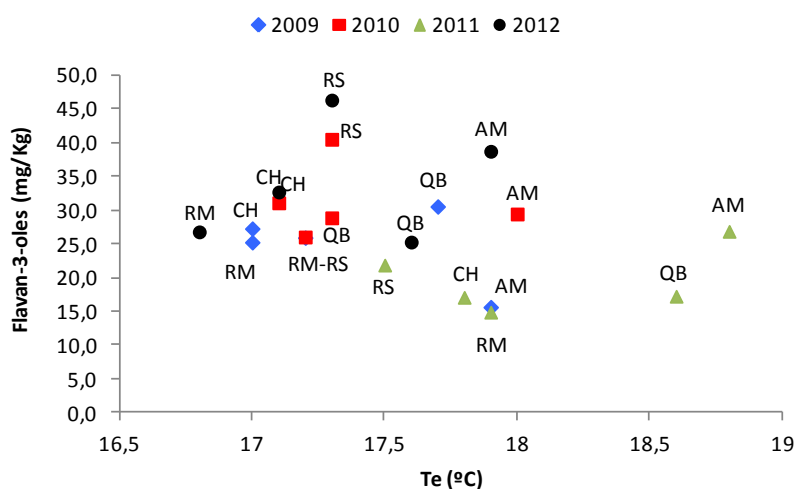


Figura 67. Relación entre la temperatura efectiva (Te) y la concentración de flavan-3-oles (mg/Kg) en cada uno de los años estudiados (2009-2012).

Al mismo tiempo se puede observar que las Te más bajas están relacionadas con contenidos medios de flavan-3-oles, mientras que las Te más elevadas lo hacen con las concentraciones más bajas. Por su parte, las concentraciones de flavan-3-oles más altas se dan en situaciones de Te intermedia.

Veremos ahora la relación existente entre las concentraciones de flavan-3-oles y los valores de temperatura máxima media (TM) registrados en el mes de septiembre (Tabla 65).

Tabla 65. Concentración de flavan-3-oles (mg/Kg) y temperatura máxima media (TM) en el mes de septiembre para cada subzona y año.

Subzona		2009	2010	2011	2012	Promedio
Amandi	TM (°C)	32,7	33,7	34,9	34,6	34,0
	mg/Kg	15,7	29,5	26,9	38,7	27,7
R. do Sil	TM (°C)	27,0	31,3	33,1	32,8	31,1
	mg/Kg	25,9	40,5	21,9	46,3	33,7
R. do Miño	TM (°C)	27,7	31,3	32,0	29,4	30,1
	mg/Kg	25,3	26,0	14,9	26,8	23,3
Chantada	TM (°C)	25,6	29,7	30,1	33,0	29,6
	mg/Kg	27,3	31,1	17,1	32,7	27,0
Q-Bibei	TM (°C)	28,0	27,2	26,3	29,6	27,8
	mg/Kg	30,6	28,9	17,3	25,3	25,5

Los resultados alcanzados para la TM no parecen aportar mucha luz sobre los obtenidos previamente para la Te. De hecho, en Amandi, en donde se dan las mayores TM en todos los años de estudio, las concentraciones varían a lo largo de los mismos sin relación aparente. Así, mientras para el año 2009 esta subzona obtiene la concentración de flavan-3-oles más baja de las cinco subzonas, en la campaña del 2011 alcanza la más alta. Y lo mismo se podría decir con respecto a las demás subzonas.

En la Figura 68, se muestran los valores de TM y contenido en flavan-3-oles para cada subzona y año distribuidos espacialmente, lo que permite observar de forma gráfica las posibles relaciones entre ambos parámetros.

Si bien es cierto que, una vez más, los datos parecen distribuirse más en función del año que de la subzona, llama la atención ver cómo –dentro de

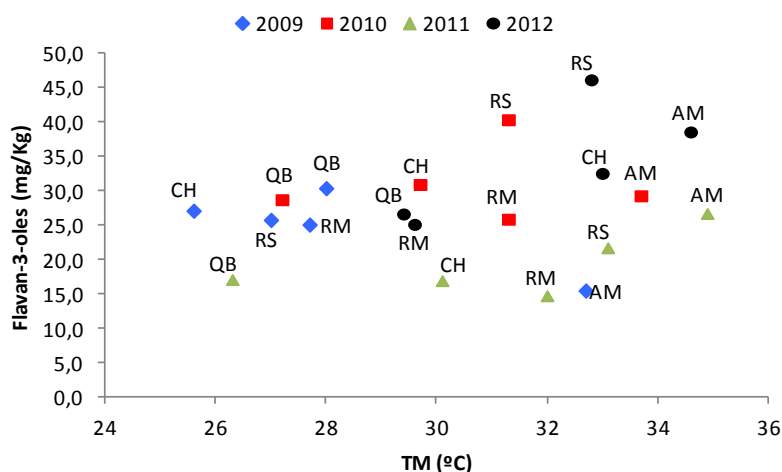


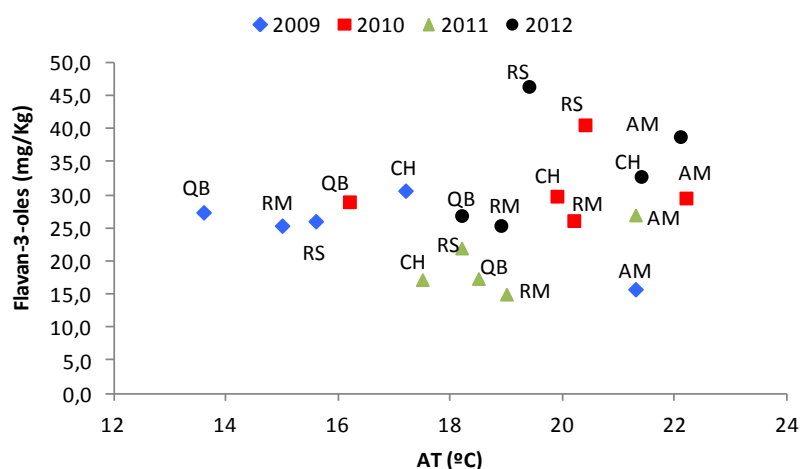
Figura 68. Relación entre la temperatura máxima media en el mes de septiembre (TM) y la concentración de flavan-3-oles (mg/Kg) por subzona y año.

Y una situación similar se produce cuando se analizan los resultados obtenidos en función de la amplitud térmica para el mes de septiembre (AT). En efecto, como se puede ver en la Tabla 66 los resultados se comportan de la misma manera que hemos observado para la TM. Así, en la subzona de Amandi –que presenta la mayor AT registrada en todos los años- se obtiene la menor concentración de todas las subzonas en el año 2009 y la mayor concentración en el 2011 presentando valores intermedios en los otros dos años.

Tabla 66. Concentración de flavan-3-oles (mg/Kg) y amplitud térmica en el mes de septiembre (AT) en el mes de septiembre para cada subzona y año.

Sub		2009	2010	2011	2012	Promedio
AM	AT °C (max-min)	21,3 (32,7 - 11,5)	22,2 (33,7 - 11,5)	21,3 (34,9 - 13,5)	22,1 (34,6 - 12,5)	21,9
	mg/Kg	15,7	29,5	26,9	38,7	27,7
RS	AT °C (max-min)	15,6 (27,0 - 11,4)	20,4 (29,5 - 9,1)	18,2 (30,2 - 12,0)	19,4 (30,1 - 10,7)	19,3
	mg/Kg	25,9	40,5	21,9	46,3	33,7
RM	AT °C (max-min)	15 (27,7 - 11,7)	20,2 (31,1 - 11,0)	19 (32,0 - 13,0)	18,2 (29,4 - 11,2)	19,1
	mg/Kg	25,3	26,0	14,9	26,8	23,3
CH	AT °C (max-min)	13,6 (25,6 - 12,0)	19,9 (29,7 - 9,9)	17,5 (30,1 - 12,6)	21,4 (33,0 - 11,6)	19,6
	mg/Kg	27,3	29,7	17,1	32,7	26,7
QB	AT °C (max-min)	17,2 (28,0 - 10,8)	16,2 (27,2 - 11,0)	18,5 (30,2 - 11,7)	18,9 (29,6 - 10,7)	17,9
	mg/Kg	30,6	28,9	17,3	25,3	25,5

De la observación de la Figura 69 podemos concluir que con independencia de la AT los valores de la concentración se mantiene dentro de los valores medios comprendidos entre los 15 y los 35 mg/Kg, con las excepciones de Ribeiras do Sil para los años 2010 y 2012.

**Figura 69.** Relación entre la amplitud térmica en el mes de septiembre (AT) y la concentración de flavan-3-oles (mg/Kg) por subzona y año.

Por lo que respecta a la influencia del Índice del Frío Nocturno (IF) sobre la concentración de los flavan-3-oles, decir que –en función de los resultados obtenidos– tampoco parece existir una relación clara. Basta con observar que Quiroga-Bibei (la única subzona de la Ribeira Sacra clasificada

como de noches muy frías) no se diferencia del resto en cuanto a concentración de flavan-3-oles, con excepción del año 2009 en el que presenta la concentración más alta de estos compuestos (Tabla 67 y Figura 70).

Tabla 67. Concentración de flavan-3-oles (mg/Kg) e Índice del Frío Nocturno (IF) para cada subzona y año.

Subzona		2009	2010	2011	2012	Promedio
Amandi	IF	12,2	12,1	13,0	12,3	12,4
	mg/Kg	15,7	29,5	26,9	38,7	27,7
R. do Sil	IF	12,2	11,9	12,7	11,8	12,2
	mg/Kg	25,9	40,5	21,9	46,3	33,7
R. do Miño	IF	12,7	12,3	12,9	12,4	12,7
	mg/Kg	25,3	26,0	14,9	26,8	23,3
Chantada	IF	12,3	11,9	12,8	12,4	12,4
	mg/Kg	27,3	29,7	17,1	32,7	26,7
Q-Bibei	IF	11,1	11,6	11,7	10,9	11,4
	mg/Kg	30,6	28,9	17,3	25,3	25,5

Valores de IF entre 12 y 14, noches frías; valores de IF ≤ 12 , noches muy frías (Tonietto, 1999),

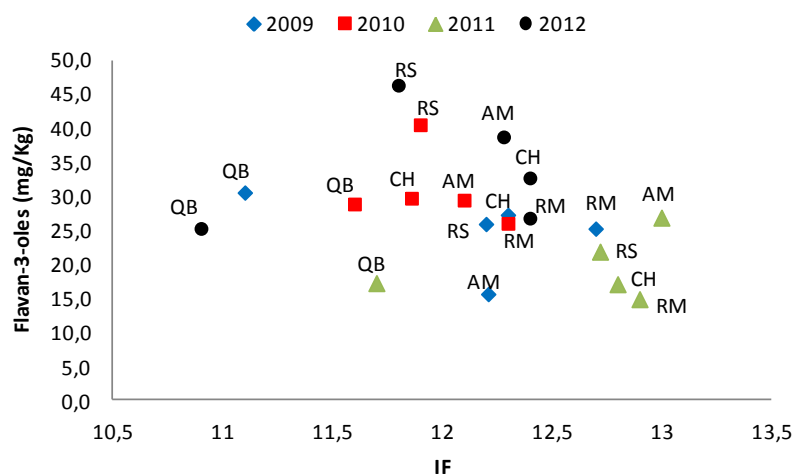


Figura 70. Relación entre el IF y la concentración de flavan-3-oles (mg/Kg) en cada uno de los años estudiados (2009-2012).

Podemos destacar, si acaso, que los valores más altos para flavan-3-oles se dieron por lo general en el año 2012 y los más bajos en el 2011 con independencia de los valores existentes para el índice IF.

De igual forma a como hemos hecho para las subzonas, y como quiera que el factor año ha sido el que mayor significación ha tenido sobre la composición de flavan-3-oles de nuestras muestras, se muestran los resultados obtenidos para el factor año en el conjunto de la D.O. Ribeira Sacra (Tabla 68 que recoge los datos de concentración media para cada compuesto así como para la totalidad de los mismos).

Tabla 68. Concentración media (mg/kg) en el periodo 2009-2012 de los flavan-3-oles aislados en la piel de uva *Mencía*. Resultado del análisis de comparación de medias para el factor año.

Flavan-3-oles	2009		2010		2011		2012	
	media	SD	media	SD	media	SD	media	SD
Proantocianidina B1	0,8 c	0,3	1,4 ab	0,6	2,3 a	0,3	1,7 b	0,1
Proantocianidina B3	26,3 a	8,9	27,7 a	8,0	15,8 b	5,0	18,6 b	4,3
(+)- catequina	1,8 c	0,3	2,3 b	0,4	2,3 b	0,1	2,6 a	0,2
Proantocianidina B2	2,2 a	0,3	1,9 a	0,7	1,2 b	0,7	1,7 a	0,8
(-)-epicatequina	0,7	0,6	0,8	0,5	0,6	0,3	0,7	0,3
TOTAL	31,4 a	2,5	33,9 a	9,9	20,8 c	1,9	25,5 b	4,6

Valores con letras diferentes (a-c) dentro de una misma fila son significativamente diferentes de acuerdo con el test Fisher LSD ($P < 0.05$).

Como se puede ver, en los años 2010 y 2009 se obtuvieron las mayores concentraciones de flavan-3-oles (33,9 y 31,4 mg/Kg, respectivamente), de forma muy evidente para el compuesto PB3, mayoritario en todos estos años y con un contenido en todos los casos muy superior al de los demás compuestos identificados en esta familia de compuestos fenólicos. Por su parte, la (-)-epicatequina ha sido en todos los años el compuesto que ha mostrado menor concentración en la *Mencía*, entre 0,6 y 0,8 mg/Kg.

Igual que hemos hecho con anterioridad, para tratar de explicar los resultados del análisis de significación obtenidos para el factor subzona y año, hemos analizado estadísticamente los datos en función de los parámetros ambientales exposición, altitud y temperatura. Con este objetivo se han calculado las concentraciones medias (y sus desviaciones estándar) de los cinco flavan-3-oles identificados en función de estos parámetros ambientales, mostrándose los resultados obtenidos para cada uno de ellos en las tablas 69 a 71 respectivamente; como para los antocianos y flavonoles, hemos considerado en este caso la D.O. Ribeira Sacra en su totalidad, sin tener en cuenta el origen geográfico de las distintas parcelas.

Trataremos así, en la Tabla 69, los resultados alcanzados para el factor exposición. Diremos en primer lugar que Creasy y Creasy (2003) y Downey *y col.* (2006) observan una ligera disminución del contenido de flavan-3-oles en las pieles de las uvas a medida que aumenta la exposición a la luz solar.

Tabla 69. Concentración media (mg/kg) en el periodo 2009-2012 de los flavan-3-oles aislados y comparación de medias (a-c) obtenida tras el análisis de Fisher LSD ($P<0.05$) para el factor exposición.

Flavan-3-oles	S		NE		SE		SO	
	media	SD	media	SD	media	SD	media	SD
Proantocianidina B1	1,9 b	0,9	3,5 a	1,6	1,2 b	0,7	1,2 b	0,2
Proantocianidina B3	19,3 b	7,4	13,9 c	6,1	13,7 c	4,0	27,8 a	11,3
(+)- catequina	1,9	0,8	1,9	0,6	1,8	0,3	2,8	1,4
Proantocianidina B2	1,8	0,4	1,6	1,1	1,3	0,8	1,9	1,0
(-)-epicatequina	0,8	0,3	0,7	0,3	0,4	0,3	0,8	0,3
TOTAL	25,7 b	1,9	21,6 bc	1,94	18,4 c	1,22	34,5 a	2,8

Valores con letras diferentes (a-c) dentro de una misma fila son significativamente diferentes de acuerdo con el test Fisher LSD ($P<0.05$).

Sin olvidar que el efecto de la exposición está íntimamente ligado al de la temperatura y la luz solar, debemos indicar que nuestros resultados no concuerdan con los obtenidos por estos autores pues, como se puede ver en la tabla, la mayor concentración de flavan-3-oles se da en las parcelas con exposición SO y la menor en aquellas parcelas con exposición SE.

Tampoco parece haber coincidencia entre los resultados encontrados en la bibliografía sobre la influencia de la altitud en la concentración de flavan-3-oles y los obtenidos en nuestro estudio (Tabla 70).

Tabla 70. Concentración media (mg/kg) en el periodo 2009-2012 de los flavan-3-oles aislados y comparación de medias (a-c) obtenida tras el análisis de Fisher LSD ($P<0.05$) en función de la altitud.

Flavan-3-oles	200-300		300-400		400-500	
	media	SD	media	SD	media	SD
Proantocianidina B1	1,7 b	0,9	2,5 a	0,4	2,5 a	0,7
Proantocianidina B3	18,1	4,2	23,2	3,5	23,9	10,6
(+)- catequina	2,1	0,1	2,1	0,4	2,9	0,1
Proantocianidina B2	1,5	0,0	1,8	0,0	2,0	0,2
(-)-epicatequina	0,7	0,1	0,7	0,4	0,7	0,1
TOTAL	24,1	1,0	29,3	4,0	31,0	2,4

Valores con letras diferentes (a-c) dentro de una misma fila son significativamente diferentes de acuerdo con el test Fisher LSD ($P<0.05$).

Así, para Mateus *y col.* (2001), el contenido en flavan-3-oles en las pieles de uva (tanto el de las formas monoméricas como el de los dímeros y el de las proantocianidinas) disminuye al aumentar la altitud, aunque también observan una cierta dependencia de la variedad de que se trate, mientras que –como se puede ver en la tabla– en nuestro caso la concentración de estos compuestos aumenta al aumentar la altitud. Si parecen concordar nuestros resultados con los de la bibliografía para la relación entre la temperatura media y el contenido en flavan-3-oles. Como se puede ver en la Tabla 71, y en lo que se refiere a los contenidos totales, los valores obtenidos para esta familia de compuestos fenólicos aumentan progresivamente a medida que aumenta la temperatura, lo que coincide con lo observado por Pastor del Río y Kennedy (2006) y Cohen *y col.* (2012).

Tabla 71. Concentración media (mg/kg) y desviación estándar (SD) en el período 2009-2012 de los flavan-3-oles aislados y comparación de medias (a-c) obtenida tras el análisis de Fisher LSD ($P < 0.05$) para el factor temperatura.

Flavan-3-oles	≤16.5°C		16.6-17.5 °C		17.6-18.5 °C		18.6-19.5 °C		≥19.6 °C	
	media	SD	media	SD	media	SD	media	SD	media	SD
Proantocianidina B1	0,79	0,37	1,08	0,62	1,69	0,62	2,09	0,30	1,59	0,02
Proantocianidina B3	21,06	13,28	23,66	9,00	19,15	4,50	20,92	5,66	29,65	4,23
(+)- catequina	1,98	0,60	1,61	0,56	2,43	0,22	2,74	0,61	1,92	0,01
Proantocianidina B2	2,06 b	0,46	1,98 b	0,07	1,64 c	0,08	1,44 c	0,88	2,27 a	1,01
(-)-epicatequina	0,63	0,15	0,69	0,15	0,70	0,04	0,72	0,04	0,52	0,04
TOTAL	26,5	4,3	29,0	3,5	25,6	5,1	27,9	6,1	35,9	1,0

Valores con letras diferentes (a-c) dentro de una misma fila son significativamente diferentes de acuerdo con el test Fisher LSD ($P < 0.05$).

Debemos indicar que los flavan-3-oles aportan astringencia a los vinos (Pastor del Río y Kennedy, 2006), una cualidad que puede tener interés según para que vinos, pero que también puede ser responsable de su amargor, una característica de poco interés para la elaboración de vinos de calidad (Kennedy *y col.*, 2000).

Como conclusión general, decir que los mostos de *Mencía* en la Ribeira Sacra no tienen una excesiva concentración de flavan-3-oles si los comparamos con los de otras variedades (Obreque-Siler *y col.*, 2013), y que ésta es mayor en aquellas parcelas con exposición SO, a altitudes elevadas (400-500 m) y en zonas con temperaturas medias entre 18,6 y 19,5 °C.

DERIVADOS HIDROXICINÁMICOS

En la Figura 71 presentamos el cromatograma de HPLC de una de nuestras muestras, capturado a 280 nm; en el aparecen numerados los picos correspondientes a los derivados hidroxicinámicos (HCA).

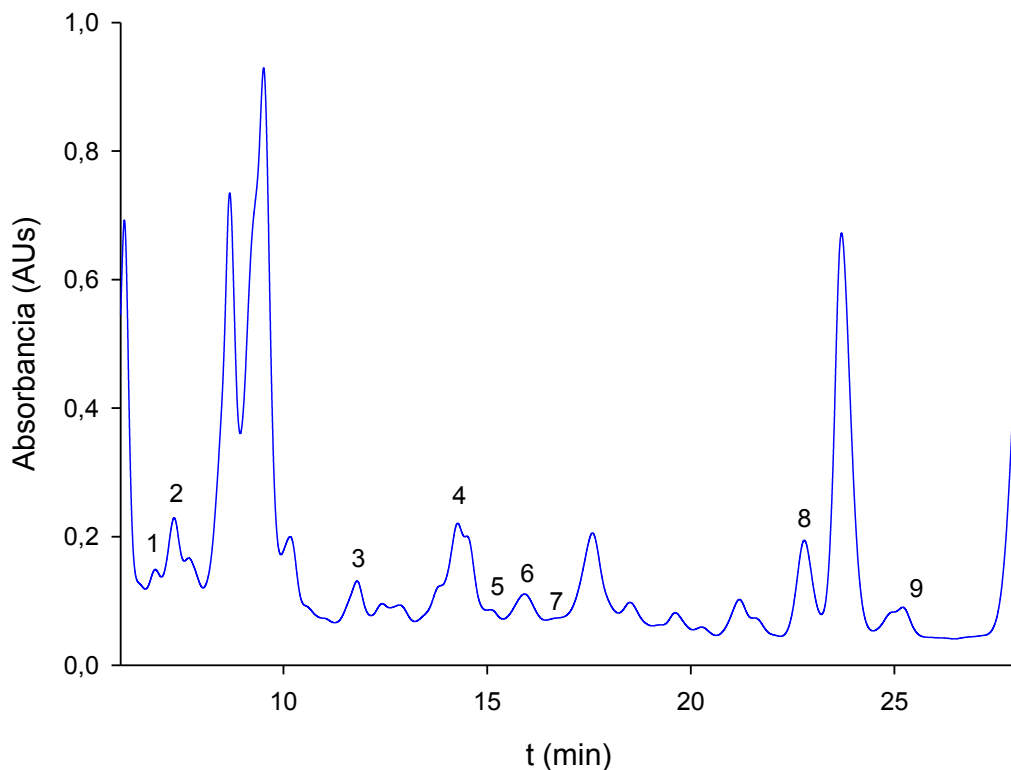


Figura 71.- Cromatograma tipo de HPLC para un extracto fenólico de pieles de *Mencía* capturado a 280 nm. La identificación de los picos se muestra en la Tabla 73.

La integración del cromatograma obtenido para cada muestra –para lo que hemos seguido a Zamuz (2013)- permitió identificar un total nueve derivados hidroxicinámicos, todos ellos ácidos. En la Tabla 72 se muestran sus características cromatográficas en HPLC y espectrofotométricas en UV-visible (DAD) y la identificación de cada compuesto; por su parte, en la Figura 72 se

muestran sus espectros UV-visible, adquiridos entre 240 y 450 nm con el detector de diodos (DAD).

Tabla 72. Tiempos de retención y características espectrales de los derivados hidroxicinámicos (HCA) identificados.

pico	tR (min)	λ max (nm) DAD	Identificación
1	6.8	289sh; 325,9	<i>c</i> -caftárico
2	7.3	299.5sh; 327,1	<i>t</i> -caftárico
3	11.8	300.5sh; 314	<i>c</i> -coutárico
4	14.2	299sh; 316,4	<i>t</i> -coutárico
5	15.1	298sh; 325,3	<i>c</i> -fertárico
6	15.9	298sh; 330,7	<i>t</i> -fertárico
7	16.6	295sh; 232,6	Cafeico
8	22,8	298sh; 309,3	<i>p</i> -coumárico
9	25,2	295sh; 323	Ferúlico

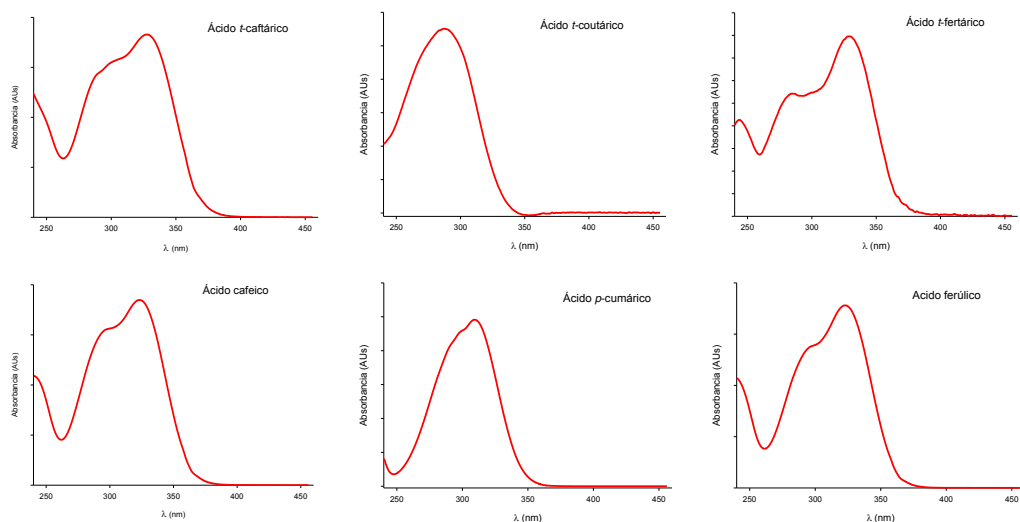


Figura 72. Espectros UV-vis en DAD (240-450 nm) de los derivados hidroxicinámicos identificados.

Las concentraciones de cada uno de los compuestos aislados, expresados en función de los valores de sus medias a lo largo del período 2009-2012, y sus respectivas desviaciones típicas, se muestran en la Tabla 73, en la que se recogen también los resultados alcanzados tras su análisis

estadístico. En este sentido, en la citada tabla podemos observar la significación obtenida con cada uno de los parámetros estudiados para los distintos compuestos identificados. En la misma tabla, presentamos los resultados correspondientes a la comparación de medias para aquellos compuestos que han mostrado significación con respecto al factor subzona.

Tabla 73. Concentración media (mg/kg) para el periodo 2009-2012 de los derivados Hidroxicinámicos aislados y la significación de los factores año, subzona, exposición, altitud, temperatura y la interacción entre el año y la subzona. Comparación de medias obtenida tras el análisis de Fisher LSD ($P < 0.05$) en función de las subzonas.

Hidroxicinámicos	AMANDI		R. SIL		R. MIÑO		CHANTADA		Q-BIBEI		Significancia					
	media	SD	media	SD	media	SD	media	SD	media	SD	A	S	EX	ALT	T	SxA
Ácido <i>c</i> -caftárico	0,8 a	0,6	1,0 a	0,8	0,5 b	0,2	0,9 a	0,3	0,6 b	0,2	ns	**	*	ns	ns	***
Ácido <i>t</i> -caftárico	1,8 a	0,2	0,4 c	0,2	0,4 c	0,2	0,4 c	0,2	0,9 b	0,2	***	**	*	ns	ns	***
Ácido <i>c</i> -coutárico	1,5 bc	1,6	2,5 a	1,9	2,3 a	0,9	2,3 a	1,1	1,9 b	1,2	***	*	ns	*	**	***
Ácido caféico	0,3	0,2	0,3	0,1	0,4	0,2	0,3	0,1	0,5	0,3	***	ns	ns	ns	ns	ns
Ácido <i>t</i> -coutárico	2,6	1,3	3,6	1,1	3,2	2,1	3,2	1,5	3,0	1,2	***	ns	ns	ns	ns	***
Ácido <i>c</i> -fertárico	0,6 b	0,5	1,2 a	0,1	0,9 a	1,3	0,6 b	0,5	0,6 b	0,4	**	**	*	**	ns	**
Ácido <i>t</i> -fertárico	2,9 a	1,8	3,2 a	1,9	2,8 a	2,1	2,0 b	1,4	2,0 b	1,3	***	**	*	ns	ns	***
Ácido <i>p</i> -cumárico	4,4 b	0,8	6,2 a	1,3	6,2 a	2,2	4,4 b	2,3	5,0 ab	0,8	***	*	ns	*	ns	*
Ácido ferúlico	1,4 b	1,2	1,8 a	1,4	1,7 a	1,2	1,8 a	1,7	1,5 b	1,1	***	*	ns	*	ns	ns
TOTAL	14,9	0,9	19,2	1,0	18,5	1,1	15,9	1,0	15,6	0,8	**	ns	***	ns	ns	*

Valores con letras diferentes (a-c) dentro de una misma fila son significativamente diferentes o iguales de acuerdo con el test Fisher LSD ($P < 0.05$). Los asteriscos *, **, *** indican el grado de significación $P < 0.05$, $P < 0.01$, $P < 0.001$ respectivamente; **ns** indica que no existe diferencias significativas.

Tal y como sucedía para antocianos, flavonoles y flavan-3-oles, el factor año obtuvo un grado de significación muy elevado, concretamente del 88.9 % de los compuestos, siendo ésta muy alta ($p < 0.001$) para siete de los compuestos identificados y alta ($p < 0.01$) para el ácido *c*-fertárico. En el caso de las subzonas han sido siete los compuestos para los que hubo significación (un 77.8 %), y si bien es cierto que nunca fue una significación muy alta, resultó ser alta para los ácidos caftárico y fertárico en sus formas isoméricas *cis* y *trans*. Para los tres compuestos restantes (*c*-coutárico, *p*-cumárico y ferúlico), hubo una significación media ($p < 0.05$). Los resultados obtenidos para la exposición y la altitud mostraron una significación más baja respecto a la del año y la subzona, concretamente para el 44,4 % de los compuestos. En el caso de la exposición se ha obtenido un grado de significación medio para los ácidos caftárico y fertárico, ambos en sus formas *cis* y *trans*. Para el factor altitud, la significación ha sido alta para el ácido *c*-fertárico, mientras que para el ácido *c*-coutárico, el *p*-cumárico y el ferúlico la significación ha sido media.

La temperatura es el factor para el cual los derivados hidroxicinámicos mostraron una mayor estabilidad, mostrando solo una significación alta para el ácido *c*-coutárico. El 78 % de los compuestos son positivos en cuanto a la interacción subzona por año, lo que indica que la interacción de estos dos factores afecta en el comportamiento del compuesto. Para el ácido caftárico, el coutárico (ambos en sus dos formas *cis* y *trans*) y el *t*-fertárico se obtuvo una significación muy alta para este factor, siendo alta para el ácido *c*-fertárico y media para el ácido *p*-cumárico.

Considerando el contenido de ácidos hidroxicinámicos en su conjunto, observamos que solo existen diferencias significativas para el factor año (significación alta) y el factor exposición (significación muy alta), siendo la interacción subzona por año también positiva con una significación media.

Debemos indicar, en cualquier caso, que de acuerdo con Price *y col.* (1995) el patrón de derivados hidroxicinámicos de cada variedad depende poco de los factores ambientales aunque los contenidos individuales de cada uno de ellos, y su proporción relativa, pueden variar de forma considerable en función de las condiciones ambientales.

Como viene siendo habitual a lo largo del apartado de resultados y discusión, mostramos a continuación la comparación de medias obtenida para las subzonas en la propia Tabla 73, posponiendo para más adelante los resultados correspondientes al resto de factores considerados.

En cuanto a los resultados de concentración obtenidos cuando se analizan en relación con las subzonas (Tabla 73), nuevamente Ribeiras do Sil es la que presenta una mayor concentración polifenólica (en este caso de ácidos hidroxicinámicos) con una concentración de 19,2 mg/Kg, seguida de Ribeiras do Miño, Chantada y Quiroga-Bibei. Sin embargo y al igual que ocurría con los antocianos, es la subzona de Amandi la que presenta una menor concentración con 14,9 mg/Kg. Con seguridad no será un único factor el que pueda interaccionar e influir en el contenido de derivados hidroxicinámicos de la variedad *Mencía*, y una vez más trataremos de explicar las elevadas diferencias significativas encontradas para el factor año en función de la climatología presentada en cada una de las campañas y las características diferenciales de cada subzona, factores todos ellos ligados

íntimamente al concepto de *terroir*. En este sentido, Ojeda *y col.* (2002) otorgan al clima y a las características orográficas de la zona vitícola un papel determinante en la disponibilidad del agua del suelo que se traduce en mejores cosechas cuanto más negativo sea el balance hídrico en el periodo entre floración y vendimia. Como ya hemos indicado a lo largo de este apartado de resultados y discusión, se observaron importantes diferencias en cuanto a la pluviometría registrada durante este periodo (precipitación efectiva), tanto entre subzonas como entre años en las distintas subzonas, siendo Ribeiras do Miño y Ribeiras do Sil, con 322 y 286 mm respectivamente, las subzonas más lluviosas y Amandi, con 245 mm, la más seca. En la tabla 74 se muestran los datos de precipitación efectiva y la concentración de derivados hidroxicinámicos para cada subzona de la D.O. Ribeira Sacra y para cada año del periodo 2009-2012.

Tabla 74. Concentración de derivados hidroxicinámicos (mg/Kg) y precipitación efectiva (Pe) de cada subzona y año.

Subzona		2009	2010	2011	2012	Promedio
Amandi	Pe (mm)	222	314	194	252	245
	mg/Kg	6,2	20,2	16,0	17,7	15,0
R. do Sil	Pe (mm)	226	329	221	369	286
	mg/Kg	15,9	16,7	20,0	24,2	19,2
R. do Miño	Pe (mm)	284	368	279	354	322
	mg/Kg	14,4	18,3	18,1	23,1	18,5
Chantada	Pe (mm)	307	287	226	285	276
	mg/Kg	20,3	10,5	11,9	20,7	15,9
Q-Bíbei	Pe (mm)	329	221	218	336	276
	mg/Kg	14,7	17,8	13,7	16,4	15,7

Como se puede observar, el mayor o menor contenido en derivados hidroxicinámicos no parece verse influenciado por la Pe, y así mientras en el año 2012 la mayor concentración se da en Ribeiras do Sil que registra también la mayor precipitación efectiva, esta situación no se repite en ninguno de los otros años de estudio; por lo que se refiere a los menores contenidos en HCA, vemos como en el año 2009 el menor contenido se da en la subzona de Amandi donde se registran las menores Pe y que tampoco se vuelve a repetir esta

situación en el resto de los años. Debemos indicar además que para Andrés de Prado *y col.* (2007) las situaciones de escasez de pluviometría provocan aumento de la concentración de estos derivados fenólicos, lo que en ningún caso concuerda con nuestros resultados.

En la Figura 73 se muestran espacialmente los datos de concentración de los HCA en función de la precipitación. Como conclusión podemos decir que la práctica totalidad de nuestras muestras se distribuyen en el rango de concentración ente los 10 y los 21 mg/Kg independientemente de la Pe que se haya registrado; quizás indicar como excepciones el caso de Amandi en 2009 que presenta una concentración de 6,2 mg/Kg que, como ya dijimos, es la más escasa con un registro de Pe de 222 mm, y el de Ribeiras do Miño y Ribeiras do Sil que superan en ambos casos los 23 mg/Kg de concentración con una Pe elevada.

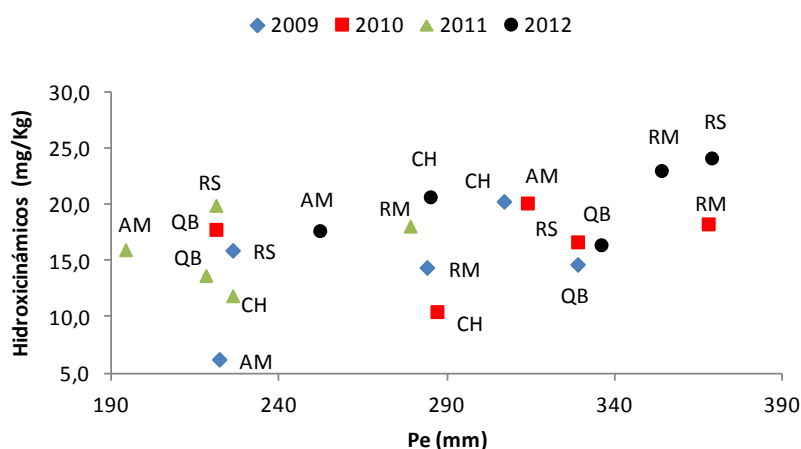


Figura 73. Relación entre la precipitación efectiva (Pe) y la concentración de HCA (mg/Kg) en cada uno de los años estudiados (2009-2012).

Una vez más, el comportamiento de la temperatura efectiva en lo que a la concentración de HCA se refiere, parece errático (Tabla 75). En efecto, para el año 2009 y para el promedio de los cuatro años estudiados, Amandi presenta la mayor Te y la menor de las concentraciones existentes en la Ribeira Sacra; y en ese mismo año la subzona de Chantada, con la menor Te junto con Ribeiras do Sil, presenta la mayor concentración de estos compuestos. Estos resultados, que parecen establecer una relación clara entre

Te y concentración, no se repiten más que para la subzona de Ribeiras do Sil en el año 2011, en la que se da la mayor concentración con la menor temperatura. Por el contrario, en el año 2010 Amandi con la máxima Te presenta también el mayor contenido en HCA y Chantada la concentración más baja con la Te más baja.

Tabla 75. Concentración de derivados hidroxicinámicos (mg/Kg) y temperatura efectiva media (Te) de cada subzona y año.

Subzona		2009	2010	2011	2012	Promedio
Amandi	Te (°C)	17,9	18,0	18,8	17,9	18,2
	mg/Kg	6,2	20,2	16,0	17,7	15,0
R. do Sil	Te (°C)	17,2	17,3	17,5	17,3	17,3
	mg/Kg	15,9	16,7	20,0	24,2	19,2
R. do Miño	Te (°C)	17,0	17,2	17,9	16,8	17,2
	mg/Kg	14,4	18,3	18,1	23,1	18,5
Chantada	Te (°C)	17,0	17,1	17,8	17,1	17,1
	mg/Kg	20,3	10,5	11,9	20,7	15,9
Q-Bibei	Te (°C)	17,7	17,3	18,6	17,6	17,8
	mg/Kg	14,7	17,8	13,7	16,4	15,7

Si observamos ahora la Figura 74 en la que los resultados se presentan de forma espacial, podemos ver de nuevo una cierta distribución de los datos en función del año, más evidente para el año 2009, y que en efecto la Te no parece guardar ningún tipo de relación con la concentración.

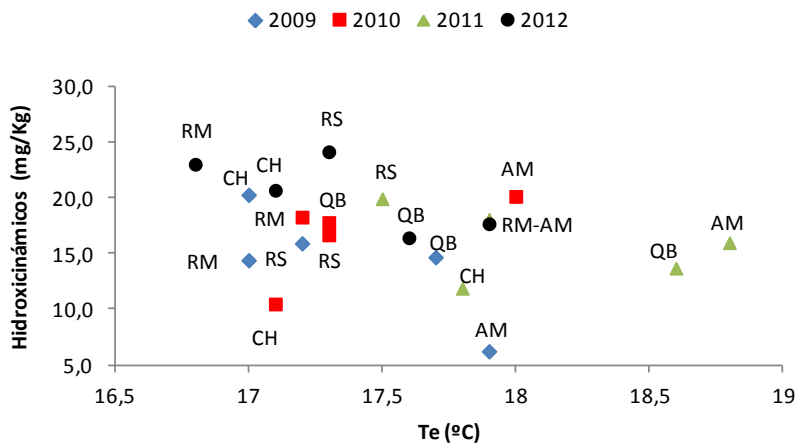


Figura 74. Relación entre la temperatura efectiva (Te) y la concentración de HCA (mg/Kg) en cada uno de los años estudiados (2009-2012).

Esta situación que venimos de exponer para la Te se repite para los resultados obtenidos al analizar la temperatura máxima media (TM) del mes de septiembre (datos presentados en la Tabla 76 y en la Figura 75) y la amplitud térmica en ese mismo mes (Tabla 77 y Figura 76) en los años 2009 y 2010 y para el promedio de los cuatro años. De la observación de estas dos tablas no se puede concluir que exista alguna relación –al menos directa– entre los citados parámetros y la concentración de derivados hidroxicinámicos.

Tabla 76. Concentración de derivados hidroxicinámicos (mg/Kg) y temperatura máxima media (TM) en el mes de septiembre para cada subzona y año.

Subzona		2009	2010	2011	2012	Promedio
Amandi	TM (°C)	32,7	33,7	34,9	34,6	34,0
	mg/Kg	6,2	20,2	16,0	17,7	15,0
R. do Sil	TM (°C)	27,0	31,3	33,1	32,8	31,1
	mg/Kg	15,9	16,7	20,0	24,2	19,2
R.do Miño	TM (°C)	27,7	31,3	32,0	29,4	30,1
	mg/Kg	14,4	18,3	18,1	23,1	18,5
Chantada	TM (°C)	25,6	29,7	30,1	33,0	29,6
	mg/Kg	20,3	10,5	11,9	20,7	15,9
Q-Bibei	TM (°C)	28,0	27,2	26,3	29,6	27,8
	mg/Kg	14,7	17,8	13,7	16,4	15,7

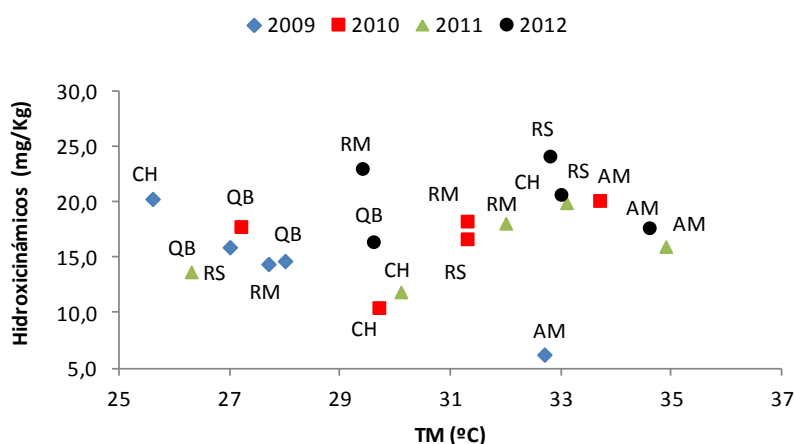
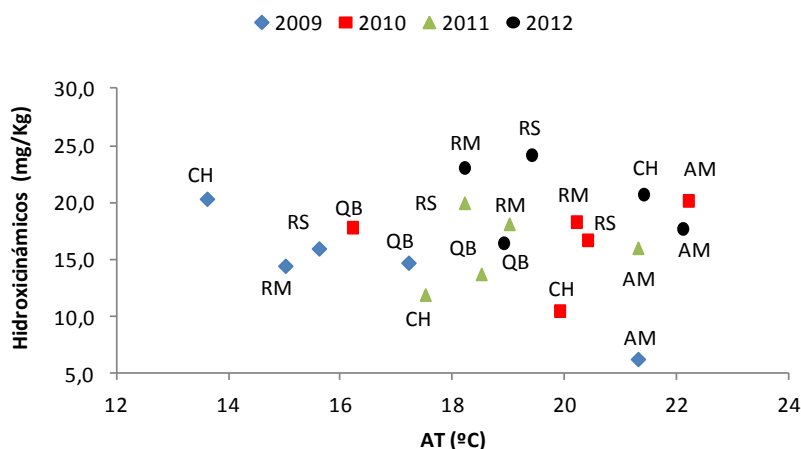


Figura 75. Relación entre la temperatura máxima media en el mes de septiembre (TM) y la concentración de HCA (mg/Kg) en cada uno de los años estudiados (2009-2012).

Tabla 77. Concentración de derivados hidroxicinámicos (mg/Kg) y amplitud térmica en el mes de septiembre (AT) para cada subzona y año.

Sub		2009	2010	2011	2012	Promedio
AM	AT (°C) (max-min)	21,3 (32,7 - 11,5)	22,2 (33,7 - 11,5)	21,3 (34,9 - 13,5)	22,1 (34,6 - 12,5)	21,9
	mg/Kg	6,2	20,2	16,0	17,7	15,0
RS	AT (°C) (max-min)	15,6 (27,0 - 11,4)	20,4 (29,5 - 9,1)	18,2 (30,2 - 12,0)	19,4 (30,1 - 10,7)	19,3
	mg/Kg	15,9	16,7	20,0	24,2	19,2
RM	AT (°C) (max-min)	15 (27,7 - 11,7)	20,2 (31,1 - 11,0)	19 (32,0 - 13,0)	18,2 (29,4 - 11,2)	19,1
	mg/Kg	14,4	18,3	18,1	23,1	18,5
CH	AT (°C) (max-min)	13,6 (25,6 - 12,0)	19,9 (29,7 - 9,9)	17,5 (30,1 - 12,6)	21,4 (33,0 - 11,6)	19,6
	mg/Kg	20,3	10,5	11,9	20,7	15,9
QB	AT (°C) (max-min)	17,2 (28,0 - 10,8)	16,2 (27,2 - 11,0)	18,5 (30,2 - 11,7)	18,9 (29,6 - 10,7)	17,9
	mg/Kg	14,7	17,8	13,7	16,4	15,7

**Figura 76.** Relación entre la amplitud térmica en el mes de septiembre (AT) y la concentración de HCA (mg/Kg) en cada uno de los años estudiados (2009-2012).

Y tampoco las figuras ayudan a obtener mayor información al respecto; decir, quizás, que los datos correspondientes al año 2009 parecen mostrar una relación inversa entre amplitud térmica y concentración de HCA.

En función de los resultados mostrados en la Tabla 78 y la Figura 77, podemos decir que tampoco parece existir una clara influencia del frío nocturno durante el mes de septiembre (IF) sobre la concentración de derivados hidroxicinámicos; una vez más, debemos insistir en que, de existir,

tendría que verse reflejada en forma de un mayor o menor contenido de estos compuestos en la subzona de Quiroga-Bibei, por ser ésta la única que –para este parámetro climático– presenta diferencias con respecto a las demás subzonas; y esta relación solo se produce en el año 2012, en el que esta subzona presenta el menor contenido en HCA.

Tabla 78. Concentración de derivados hidroxicinámicos (mg/Kg) e Índice del Frio Nocturno (IF) para cada subzona y año.

Subzona		2009	2010	2011	2012	Promedio
Amandi	IF	12,2	12,1	13,0	12,3	12,4
	mg/Kg	6,2	20,2	16,0	17,7	15,0
R. do Sil	IF	12,2	11,9	12,7	11,8	12,2
	mg/Kg	15,9	16,7	20,0	24,2	19,2
R. do Miño	IF	12,7	12,3	12,9	12,4	12,7
	mg/Kg	14,4	18,3	18,1	23,1	18,5
Chantada	IF	12,3	11,9	12,8	12,4	12,4
	mg/Kg	20,3	10,5	11,9	20,7	15,9
Q-Bibei	IF	11,1	11,6	11,7	10,9	11,4
	mg/Kg	14,7	17,8	13,7	16,4	15,7

Valores de IF entre 12 y 14, noches frías; valores de IF ≤ 12 , noches muy frías (Tonietto, 1999).

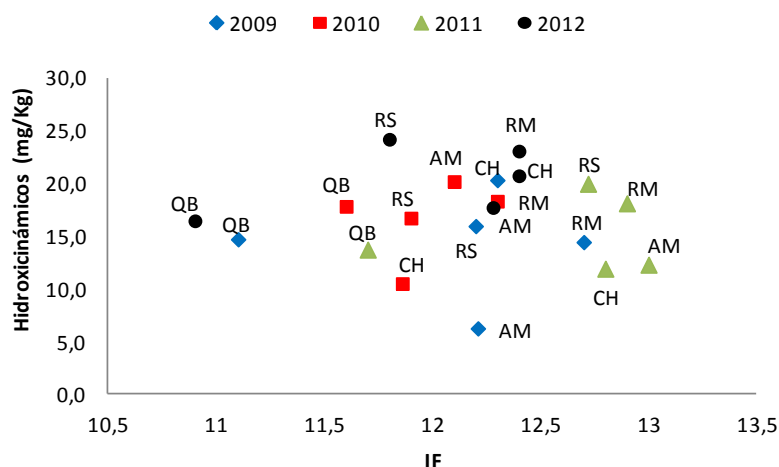


Figura 77. Relación entre el IF y la concentración de HCA (mg/Kg) en cada uno de los años estudiados (2009-2012).

Trataremos de discutir ahora los datos en función del factor año por ser este el que mayor influencia ha tenido en la composición de HCA. En la Tabla 79 mostramos los resultados obtenidos para este factor en el conjunto de la D.O. Ribeira Sacra; en ella se recogen los datos de los resultados tras el análisis estadístico junto a la comparación de medias obtenida tras el análisis de Fisher (LSD). De la observación de la tabla podemos concluir que la mayor concentración de ácidos hidroxicinámicos ha tenido lugar en el año 2011 (17,7 mg/Kg) y la menor en el año 2012 (15,0 mg/Kg) y que, prácticamente en todos los casos, los ácidos *t*-coutárico (con valores comprendidos entre 1,5 y 4 mg/Kg) y *p*-cumárico (con valores comprendidos entre 4,3 y 6 mg/Kg) son los compuestos más abundantes. Por su parte los menos abundantes son el *t*-caftárico, el cafeico y el *c*-fertárico con valores que prácticamente en ningún caso superan 1 mg/Kg.

Tabla 79. Concentración media (mg/kg) y desviación estándar (SD) en el periodo 2009-2012 de los derivados hidroxicinámicos aislados y comparación de medias (a-c) obtenida tras el análisis de Fisher LSD ($P < 0.05$) en función del año.

Hidroxicinámicos	2009		2010		2011		2012	
	media	SD	media	SD	media	SD	media	SD
Ácido <i>c</i> -caftárico	1,0	0,2	0,9	0,0	0,6	0,0	0,7	0,1
Ácido <i>t</i> -caftárico	0,3 b	0,0	0,6 a	0,3	0,6 a	0,3	0,2 b	0,1
Ácido <i>c</i> -coutárico	3,1 a	0,2	2,6 a	0,5	2,5 a	0,9	0,7 b	0,7
Ácido cafeico	0,2 b	0,0	0,3 ab	0,0	0,5 a	0,1	0,5 a	0,3
Ácido <i>t</i> -coutárico	4,0 a	0,9	3,7 a	0,4	4,0 a	0,3	1,5 b	0,1
Ácido <i>c</i> -fertárico	0,4 b	0,4	0,3 b	0,6	0,5 b	0,0	1,2 a	0,3
Ácido <i>t</i> -fertárico	1,6 b	0,9	2,0 b	0,1	2,2 b	0,4	2,3 a	0,5
Ácido <i>p</i> -cumárico	4,6 b	0,8	4,3 b	1,6	6,0 a	0,1	4,4 b	1,4
Ácido ferúlico	1,1 b	0,0	0,9 b	0,6	1,1 b	0,0	3,6 a	0,4
TOTAL	16,4 b	7,7	15,4 b	5,6	17,7 ab	5,3	15,0 a	6,1

Valores con letras diferentes (a-c) en una misma fila indican diferencias significativas de acuerdo con el test Fisher ($P < 0.05$).

Una vez más trataremos de explicar la importante significación que subzona y año presentan para esta familia de compuestos analizado estadísticamente los parámetros ambientales exposición, altitud y temperatura, cuyos resultados pasamos a exponer de inmediato.

En cuanto a la exposición (Tabla 80) las parcelas S y SO siguen siendo en las que se registra una mayor concentración de esta familia de polifenoles siendo en las NE y SE donde menos concentración se registra. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Koyama *y col.* (2012) que,

trabajando con racimos expuestos al sol y a la sombra determinaron la composición de distintas familias de compuestos fenólicos, observando que el contenido en derivados hidroxicinámicos se ve afectado por la luz, de tal forma que los racimos en sombra presentan un contenido menor que los racimos control expuestos al sol. Observan estos autores que cuando se produce un descenso en la concentración del *p*-cumárico, se produce también el descenso en la biosíntesis de los flavonoides por ser este ácido hidroxicinámico un precursor en su ruta metabólica. En este sentido, debemos indicar que en las exposiciones S y SO existe una mayor incidencia de los rayos solares que pueden aumentar la temperatura ambiente, al igual que una mayor cantidad de horas de luz lo que contribuye a un aumento en la concentración de estos compuestos.

Tabla 80. Concentración media (mg/kg) en el periodo 2009-2012 de los derivados hidroxicinámicos aislados y comparación de medias (a-c) obtenida tras el análisis de Fisher LSD ($P < 0.05$) para el factor exposición.

Hidroxicinámicos	S		NE		SE		SO	
	media	SD	media	SD	media	SD	media	SD
Ácido <i>c</i> -caftárico	0,6 b	0,2	0,6 b	0,2	0,5 b	0,3	1,0 a	0,5
Ácido <i>t</i> -caftárico	1,4 a	0,2	0,4 b	0,1	0,4 b	0,0	0,5 b	0,0
Ácido <i>c</i> -coutárico	2,0	1,0	1,7	0,9	1,8	0,2	2,3	0,8
Ácido caféico	0,4	0,1	0,4	0,0	0,3	0,0	0,4	0,1
Ácido <i>t</i> -coutárico	2,9	1,2	2,9	1,3	2,5	1,1	3,7	1,0
Ácido <i>c</i> -fertárico	0,5 ab	0,1	0,1 b	0,2	0,7 a	0,3	0,6 a	0,3
Ácido <i>t</i> -fertárico	1,3 c	0,5	1,9 b	1,3	2,9 a	1,1	3,0 a	0,1
Ácido <i>p</i> -cumárico	6,2	2,4	5,2	2,8	4,6	1,7	5,1	1,2
Ácido ferúlico	1,9	0,7	2,7	2,2	1,5	0,3	1,4	0,4
TOTAL	17,1 a	9,9	15,9 b	11,1	15,2 b	6,5	17,9 a	6,6

Valores con letras diferentes (a-c) en una misma fila indican diferencias significativas de acuerdo con el test Fisher ($P < 0.05$).

Con respecto a la altitud (Tabla 81), decir que ocurre lo mismo que con el resto de las familias de polifenoles estudiadas, encontrándose la mayor concentración entre los 300 y los 500 metros, pero, a diferencia de lo que ocurría para antocianos, el contenido es más notable entre los 300 y los 400 metros y disminuye a altitudes menores (200-300 metros). En cualquier caso, debemos hacer constar que este comportamiento no se produce de la misma forma para todos los compuestos, y así, mientras para los ácidos *c*-caftárico, *c*-coutárico, *t*-coutárico y *t*-fertárico se observa un aumento lineal con la

altitud, para el cafeico se obtienen los mismos valores con independencia de cuál sea el rango de altitud del que se trate. Con seguridad en este comportamiento en función de la altitud, tendrá mucho que ver la temperatura y algún otro factor, a pesar de que como hemos indicado en repetidas ocasiones no hemos encontrado una relación clara entre temperatura y contenido en HCA.

Tabla 81. Concentración media (mg/kg) en el periodo 2009-2012 de los derivados hidroxycinámicos aislados y comparación de medias (a-c) obtenida tras el análisis de Fisher LSD ($P<0.05$) en función de la altitud.

Hidroxycinámicos	200-300		300-400		400-500	
	media	SD	media	SD	media	SD
Ácido <i>c</i> -caftárico	0,6	0,3	0,8	0,2	0,9	0,2
Ácido <i>t</i> -caftárico	0,4	0,1	0,5	0,1	0,4	0,2
Ácido <i>c</i> -coutárico	1,6 b	0,3	2,3 a	0,5	2,5 a	0,3
Ácido caféico	0,4	0,1	0,4	0,0	0,4	0,0
Ácido <i>t</i> -coutárico	2,7	1,5	3,3	1,8	3,8	1,9
Ácido <i>c</i> -fertárico	0,5 b	0,1	0,9 a	0,4	0,5 b	0,0
Ácido <i>t</i> -fertárico	2,3	0,4	2,8	1,1	3,5	1,4
Ácido <i>p</i> -cumárico	4,6 b	1,1	6,9 a	2,1	5,6 b	1,2
Ácido ferúlico	1,3 b	0,2	2,1 a	0,3	1,5 b	0,2
TOTAL	14,4	3,9	20,8	6,9	19,1	5,9

Valores con letras diferentes (a-c) en una misma fila indican diferencias significativas de acuerdo con el test Fisher ($P<0.05$).

Una vez más los resultados obtenidos para la concentración de HCA (Tabla 82), mostraron un comportamiento independiente con respecto a la temperatura, lo que no permite sacar conclusiones.

Tabla 82. Concentración media (mg/kg) en el período 2009-2012 de los antocianos aislados y comparación de medias (a-c) obtenida tras el análisis de Fisher LSD ($P<0.05$) para el factor temperatura.

Hidroxycinámicos	≤16.5°C		16.6-17.5 °C		17.6-18.5 °C		18.6-19.5 °C		≥19.6 °C	
	media	SD	media	SD	media	SD	media	SD	media	SD
Ácido <i>c</i> -caftárico	1,2	1,0	0,9	0,1	0,6	0,3	0,7	0,5	0,6	0,1
Ácido <i>t</i> -caftárico	0,3	0,1	0,3	0,2	0,5	0,3	0,6	0,4	0,5	0,1
Ácido <i>c</i> -coutárico	3,5 a	0,7	1,9 c	0,4	1,9 c	0,5	2,2 b	0,4	2,3 b	0,3
Ácido caféico	0,2	0,2	0,4	0,3	0,4	0,2	0,6	0,9	0,7	0,4
Ácido <i>t</i> -coutárico	4,4	0,1	2,8	0,8	3,0	0,6	3,5	0,6	3,2	0,1
Ácido <i>c</i> -fertárico	0,4	0,4	1,0	0,1	0,6	0,9	0,6	0,3	0,5	0,2
Ácido <i>t</i> -fertárico	2,1	0,5	2,2	0,1	3,1	0,9	2,8	0,7	2,7	1,2
Ácido <i>p</i> -cumárico	5,0	0,2	4,4	0,5	5,9	0,9	5,2	0,5	5,1	1,1
Ácido ferúlico	1,4	0,3	1,1	0,9	2,2	0,3	1,2	0,1	1,1	0,1
TOTAL	18,6	9,6	14,9	4,4	18,2	6,2	17,4	5,1	16,7	0,2

Valores con letras diferentes (a-c) en una misma fila indican diferencias significativas de acuerdo con el test Fisher ($P<0.05$).

En resumen, para los Ácidos Hidroxicinámicos las parcelas con exposiciones S y SO, altitudes de entre 300 y 400 metros y con temperaturas medias de entre 17 y 19°C, son las que se muestran como más favorables para obtener mayor concentración de estos compuestos, que no solo tienen interés por su incidencia en las características organolépticas de los vinos, sino también por su papel como compuestos bioactivos (Baderschneider y Winterhalter, 2001).

ESTILBENOS

En la Figura 78 presentamos el cromatograma de HPLC capturado a 305 nm para un extracto de piel de uva de una de las muestras de *Mencía* estudiadas. En él aparecen numerados los picos correspondientes a los 2 estilbenos identificados (Figura 79), el glucósido del resveratrol denominado *t*-piceido (t_R 23,1; λ_{max} 308; 318,9) y el *t*-resveratrol (t_R 49,2; λ_{max} 305,7; 317,6).

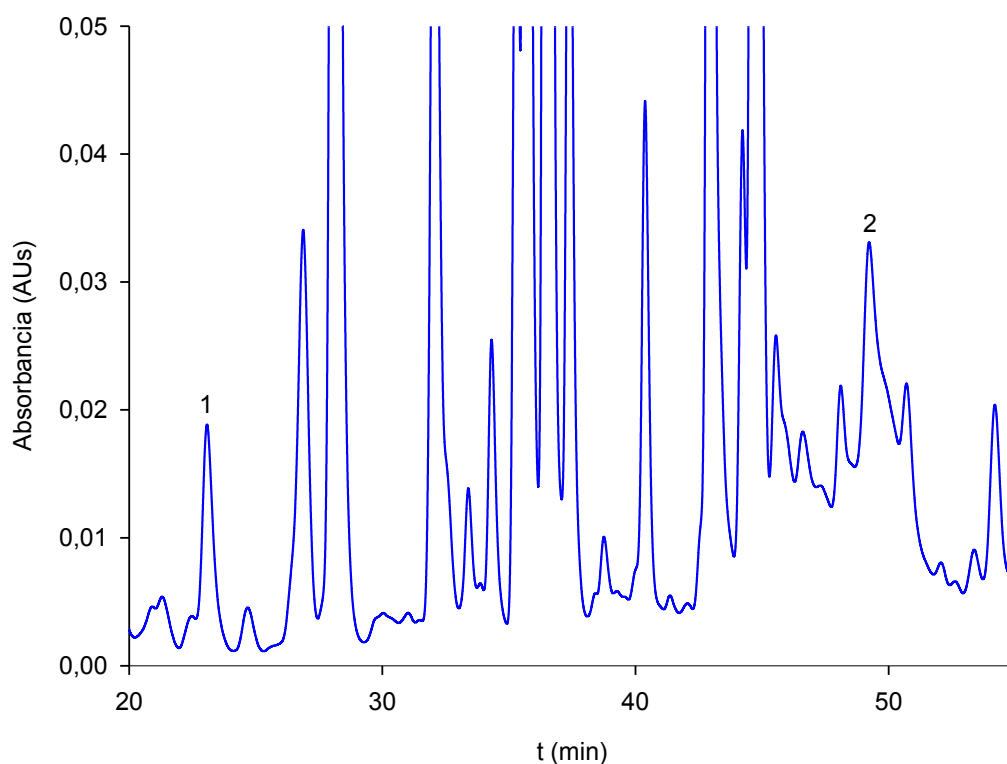


Figura 78.- Cromatograma tipo de HPLC capturado a 305 nm.

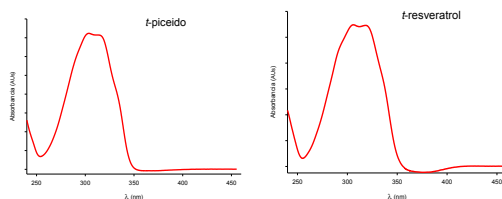


Figura 79.- Espectros UV-visible de los estilbenos identificados.

Al igual que hemos hecho con las otras familias de polifenoles, a partir de los cromatogramas obtenidos para cada una de las muestras estudiadas, se ha calculado la concentración (en mg/Kg de piel) de cada uno de los compuestos de naturaleza estilbénica aislados, analizando luego los resultados estadísticamente con el objetivo de establecer las posibles relaciones con los diferentes parámetros ambientales considerados y poder conocer así el grado de significación entre ellos. En primer lugar, hemos realizado un análisis de correlación lineal entre el contenido de estilbenos y aquellos factores ambientales que esperamos puedan ejercer una influencia sobre dicho contenido (T^a efectiva, amplitud térmica en el mes de maduración, número de días en que la T^a media es ≥ 20 °C, número de días en que la temperatura máxima es ≥ 35 °C y los índices climáticos de Winkler, Huglin e IF). Tal como se puede ver en el Anexo III no ha habido correlación para ninguno de ellos. Por lo que se refiere al estudio estadístico mediante análisis de varianza (ANOVA) en la Tabla 83 se muestra la significación obtenida para los diferentes factores estudiados, así como la media y la desviación típica para la concentración de cada compuesto en las diferentes subzonas.

Tabla 83. Concentración media (mg/kg) en los cuatro años estudiados (2009-2012) de los compuestos estilbénicos aislados y grado de significación de los factores año, subzona, exposición, altitud, temperatura e interacción entre año y subzona.

Estilbenos	AMANDI		R. DO SIL		R. DO MIÑO		CHANTADA		Q-BIBEI		Significación					
	media	SD	media	SD	media	SD	media	SD	media	SD	A	S	E	AL	T	SxA
<i>t</i> -piceído	1,0	0,3	1,6	0,5	1,6	0,7	1,3	0,4	1,3	0,5	ns	ns	ns	*	ns	ns
<i>t</i> -resveratrol	1,7 a	0,6	1,1 a	0,6	0,8 b	0,5	0,8 b	0,5	0,8 b	0,3	***	**	***	***	*	ns
TOTAL	2,7 a	0,4	2,7 a	0,5	2,4 b	0,6	2,1 b	0,4	2,1 b	0,4	***	**	**	*	ns	ns

Valores con letras diferentes (a-c) dentro de una misma fila son significativamente diferentes de acuerdo con el test Turkey ($P < 0.05$). Los asteriscos *, **, *** indican el grado de significación $P < 0.05$, $P < 0.01$, $P < 0.001$ respectivamente; **ns** indica que no existen diferencias significativas.

Cabe destacar la influencia ambiental observada en el caso del *t*-resveratrol, para el que los factores año, exposición y altitud muestran un grado de significación muy alto ($p < 0.001$), siendo este alto ($p < 0.01$) para el factor subzona y medio ($p < 0.05$) para la temperatura. A diferencia de lo observado para el *t*-resveratrol, para el *t*-piceído solo la altitud muestra significación (y en grado medio) lo que indica que el ambiente no influye demasiado en este compuesto, que se comporta de forma estable en todas las muestras con independencia de la subzona y el año de que se trate y sea cual sea la exposición y las temperaturas a las que estén sometidas. La interacción subzona por año no ha mostrado diferencias significativas para ninguno de los dos compuestos. Debemos indicar que para Bavaresco *y col.* (2007), la concentración de *t*-resveratrol y *t*-piceído en la uva están significativamente afectadas por la variedad ($P < 0.01$ y $P < 0.001$ respectivamente), pero no por el año, coincidiendo esta afirmación con nuestros resultados solo para el *t*-piceído. Sin embargo, Moreno *y col.* (2008) trabajando con uvas de *Mencía* encuentran una elevada diferencia entre años para el caso del *t*-resveratrol, lo que coincide plenamente con nuestros resultados para este compuesto. Cuando se considera el contenido total en estilbenos, se puede observar que se sigue obteniendo una significación muy alta con el año, alta con la subzona y la exposición y media con la altitud, lo que pone de manifiesto el elevado peso del *t*-resveratrol a la hora de analizar los dos compuestos estilbénicos identificados, conjuntamente. Como ocurría al analizar los estilbenos de forma individualizada, la significación para el factor año por subzona no muestra diferencias significativas.

Tal y como hemos hecho para el resto de las familias de compuestos fenólicos analizados, también para los estilbenos hemos realizado la comparación de medias obtenida para aquellos compuestos para los que los distintos factores considerados han mostrado significación. En el caso de las subzonas la comparación de medias se muestra en la misma Tabla 83 mientras que para el resto de factores (año, exposición, altitud y temperatura), se presentarán más adelante.

Desde el punto de vista de las subzonas (Tabla 83), Amandi y Ribeiras do Sil son las subzonas que mayor concentración de Estilbenos han

presentado (ambas con 2,7 mg/Kg), seguidas de Ribeiras do Miño (2,4 mg/Kg) y Chantada y Quiroga-Bibeí (ambas con 2,1 mg/Kg). Si analizamos los dos compuestos por separado observamos que Amandi presenta el mayor contenido de *t*-resveratrol y el menor de *t*-piceído, mientras que Ribeiras do Sil y Ribeiras do Miño tienen la mayor concentración de *t*-piceído. Para ambos derivados estilbénicos las subzonas de Chantada y Quiroga-Bibeí muestran concentraciones similares, 0,8 y 1,3 mg/Kg respectivamente.

Nuestra convicción apriorística de que en situaciones de estrés se produce un aumento del contenido en estilbenos (y de forma particular del *t*-resveratrol), una convicción que viene avalada por múltiples trabajos científicos (Langcake y Pryce 1976, 1977; Pryce y Langcake, 1977; Douillet-Breuil *y col.*, 1999; Roldán *y col.*, 2003; Keller y Torres-Martínez, 2004; Lee *y col.*, 2005; Manach *y col.*, 2005; Rudolf y Resurrección, 2005; Deluc *y col.*, 2011; Gindro *y col.*, 2012; dos Santos *y col.*, 2014), nos ha llevado a abordar esta discusión desde esta perspectiva. En este sentido, partimos de la idea de que en condiciones climatológicas adversas para las plantas (déficit hídrico, elevadas temperaturas,...) se van a observar los mayores contenidos en este tipo de compuestos, lo que coincide con la posición de algunos autores como de Andrés-de Prado *y col.* (2007) o Bavaresco *y col.* (2007) que afirman que en condiciones de clima seco, los niveles de estilbenos (y de forma particular los del *t*-resveratrol) son significativamente elevados. Así las cosas, los resultados obtenidos para la subzona de Amandi parecen justificados, ya que siendo esta subzona la que menor precipitación ha presentado en los años de estudio, presenta también la mayor concentración de estilbenos totales (2,7 mg/Kg) y *t*-resveratrol (1,7 mg/Kg). Lo mismo se podría decir para Ribeiras do Sil, la segunda subzona más seca del período y la que posee el mayor contenido en estilbenos totales junto con Amandi y el segundo mayor contenido en *t*-resveratrol después de esta. Por lo que respecta a la subzona de Ribeiras do Miño, la más lluviosa en el período 2009-2012, hay que indicar que no es la que ha presentado la menor concentración de estilbenos como cabría esperar; no solo presenta la mayor concentración junto con Ribeiras do Sil para el *t*-piceído (1,6 mg/Kg en ambos casos), sino que con una concentración de 2,4 mg/Kg es la tercera subzona en lo que se refiere a estilbenos totales. Esta

situación podría justificarse porque en condiciones de humedad elevada (y de forma particular con elevadas temperaturas) la probabilidad de un ataque de hongos es también alta y, por tanto, podría ser también elevada la concentración de derivados estilbénicos (Roldan *y col.*, 2003) pues, se sabe, que estos compuestos actúan como fitoalexinas frente al ataque de hongos (Jeandet *y col.*, 1995 a,b; Adrian *y col.*, 1997).

Aunque existen trabajos que afirman que las menores concentraciones de *t*-resveratrol se dan en condiciones climáticas secas y con elevadas temperaturas (Siemann y Creasy, 1992; Yasui *y col.*, 2002; Nikfardjam *y col.*, 2006), una afirmación que choca evidentemente con la idea sostenida en nuestro texto hasta el momento, no podemos olvidar que se trata de resultados obtenidos en vinos, por lo que se deben relativizar. De hecho Sun *y col.* (2006) indican que solo se ha encontrado correlación entre los valores obtenidos en pieles de uva y los de sus correspondientes vinos, para el contenido total de *t*-piceído.

En la Tabla 84 se muestran los datos de precipitación efectiva y la concentración de estilbenos para cada subzona y año mientras que en la Figura 80 se muestran estos mismos datos distribuidos de una forma espacial, que permite su observación de forma más gráfica.

Tabla 84. Concentración de estilbenos (mg/Kg) y precipitación efectiva (Pe) de cada subzona y año.

Subzona		2009	2010	2011	2012	Promedio
Amandi	Pe (mm)	222	314	194	252	245
	mg/Kg	1,9	2,8	2,8	3,2	2,7
R. do Sil	Pe (mm)	226	329	221	369	286
	mg/Kg	2,4	1,7	3,3	3,4	2,7
R. do Miño	Pe (mm)	284	368	279	354	322
	mg/Kg	1,2	1,7	2,9	3,8	2,4
Chantada	Pe (mm)	307	287	226	285	276
	mg/Kg	1,9	1,0	2,1	3,1	2,0
Q-Bibei	Pe (mm)	329	221	218	336	276
	mg/Kg	1,2	2,5	2,4	2,5	2,1

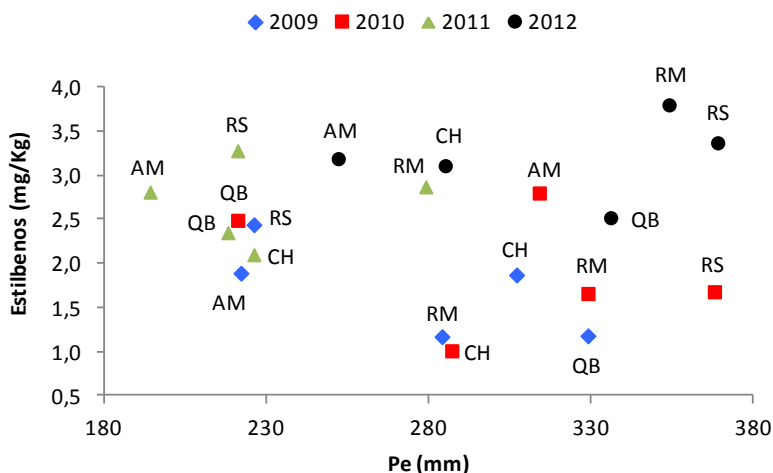


Figura 80. Relación entre la precipitación efectiva (Pe) y la concentración de estilbenos (mg/Kg) en cada año y subzona.

De la observación de la tabla se puede deducir que para ninguno de los cuatro años de estudio parece cumplirse la relación entre menor precipitación efectiva y mayor concentración de estilbenos, lo que resulta evidente para la subzona de Amandi. Si podría cumplirse para el caso de Ribeiras do Sil en el año 2009, pues con el mayor contenido en estilbenos (2,4 mg/Kg) ha registrado una precipitación de 226 mm, muy cercana a la mínima de 222 mm de la subzona de Amandi. Por su parte, la Figura 80 parece indicar –una vez más– que el año tiene una fuerte influencia sobre el contenido de los derivados de naturaleza fenólica, y así se puede ver como los mayores contenidos en estilbenos se dieron en el año 2012 (el más lluvioso en este período) y los más bajos en el 2009.

Dada la escasez de resultados concluyentes –y el interés que entendemos tienen los derivados estilbénicos en la vid y el vino– y con el objetivo de profundizar sobre la posible relación entre precipitación efectiva y contenido en estos derivados, vamos a analizar (Tabla 85) los datos de concentración obtenidos para cada uno de los compuestos estilbénicos aislados (*t*-piceído y *t*-resveratrol), en función del año y la subzona.

Como podemos ver en la tabla, salvo para la subzona de Amandi (y solo para los años 2009 y 2011) en la que parece haber una relación entre menor Pe y mayor contenido en *t*-resveratrol, y en la de Quiroga-Bibei que se cumple esta relación para el caso del *t*-piceido en el año 2010, para ningún otro caso se comportan igual los resultados; muy al contrario, en Ribeiras do Sil en el año 2012 se da una relación entre mayor Pe y mayor contenido en *t*-resveratrol al igual que sucede en el 2011 en Ribeiras do Miño para el *t*-piceido.

Tabla 85. Relación entre la concentración (mg/Kg) de *t*-piceido y *t*-resveratrol y precipitación efectiva (Pe) en cada año y subzona de la D.O. Ribeira Sacra.

Subzona		2009	2010	2011	2012
Amandi	<i>t</i> -piceido	0,6	1,0	0,9	1,4
	<i>t</i> -resveratrol	1,0	1,8	2,0	1,8
	Pe (mm)	222	314	194	252
R. do Sil	<i>t</i> -piceido	1,5	1,1	2,4	1,5
	<i>t</i> -resveratrol	1,0	0,5	0,9	1,9
	Pe (mm)	226	329	221	369
R. do Miño	<i>t</i> -piceido	0,8	1,2	1,9	2,4
	<i>t</i> -resveratrol	0,4	0,5	1,0	1,5
	Pe (mm)	284	368	279	354
Chantada	<i>t</i> -piceido	1,3	0,7	1,1	1,7
	<i>t</i> -resveratrol	0,6	0,3	1,0	1,4
	Pe (mm)	307	287	226	285
Q-Bibei	<i>t</i> -piceido	0,7	1,8	1,5	1,3
	<i>t</i> -resveratrol	0,5	0,7	0,8	1,2
	Pe (mm)	329	221	218	336

Si observamos la siguiente tabla (Tabla 86), en la que se relacionan las concentraciones de estilbenos (mg/Kg) con los datos de la temperatura media del periodo de vegetación de la vid (°C) para cada subzona y año, podremos deducir que por lo que a los valores promedio se refiere, los mayores contenidos de estilbenos se obtienen en Amandi, que presenta también las Te más elevadas, y que, así mismo, en Chantada (que presenta las Te más bajas) se obtienen los contenidos de derivados estilbénicos más bajos. Estos

resultados coinciden plenamente con lo observado por de Andrés de Prado *y col.* (2007). Sin embargo, si analizamos los datos por años, podemos ver que esta relación solo se mantiene para el año 2010 en Amandi (mayor Te y mayor contenido en estilbenos) y en Chantada (menor Te y menor concentración de estilbenos). Y por subzonas parece suceder algo parecido; solo en Chantada y en Ribeiras do Miño (en el año 2011) se obtienen los mayores contenidos con la mayor Te.

Tabla 86. Concentración de estilbenos (mg/Kg) y temperatura efectiva media (Te) de cada subzona y año.

Subzona		2009	2010	2011	2012	Promedio
Amandi	Te (°C)	17,9	18,0	18,8	17,9	18,2
	mg/Kg	1,9	2,8	2,8	3,2	2,7
R. do Sil	Te (°C)	17,2	17,3	17,5	17,3	17,3
	mg/Kg	2,4	1,7	3,3	3,4	2,7
R. do Miño	Te (°C)	17,0	17,2	17,9	16,8	17,2
	mg/Kg	1,2	1,7	2,9	3,8	2,4
Chantada	Te (°C)	17,0	17,1	17,8	17,1	17,1
	mg/Kg	1,9	1,0	2,1	3,1	2,0
Q-Bibei	Te (°C)	17,7	17,3	18,6	17,6	17,8
	mg/Kg	1,2	2,5	2,4	2,5	2,1

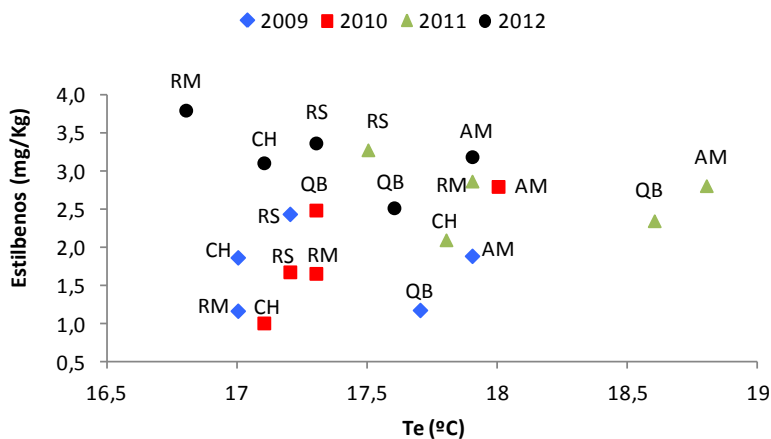


Figura 81. Relación entre la temperatura efectiva media (Te) y la concentración de estilbenos (mg/Kg) en cada año y subzona.

En la Figura 81, en la que se representan gráficamente los datos de la Tabla 86, se puede observar su distribución espacial en función de las zonas y años. Y se puede ver que para el año 2010 el contenido en estilbenos aumenta en función de la temperatura, mientras que en el 2012, a medida que aumenta la temperatura disminuye la concentración.

Trataremos de ver si es posible clarificar el efecto de la Te estudiando la relación existente entre este parámetro ambiental y el contenido individualizado de cada uno de los compuestos estilbénicos aislados, tanto en función del año como de la subzona (Tabla 87).

Tabla 87. Relación entre la concentración (mg/Kg) de *t*-piceido y *t*-resveratrol y la temperatura efectiva media (Te) en cada año y subzona de la D.O. Ribeira Sacra.

Subzona		2009	2010	2011	2012
Amandi	<i>t</i> -piceido	0,6	1,0	0,9	1,4
	<i>t</i> -resveratrol	1,0	1,8	2,0	1,8
	Te (°C)	17,9	18,0	18,8	17,9
R. do Sil	<i>t</i> -piceido	1,5	1,1	2,4	1,5
	<i>t</i> -resveratrol	1,0	0,5	0,9	1,9
	Te (°C)	17,2	17,3	17,5	17,3
R. do Miño	<i>t</i> -piceido	0,8	1,2	1,9	2,4
	<i>t</i> -resveratrol	0,4	0,5	1,0	1,5
	Te (°C)	17,0	17,2	17,9	16,8
Chantada	<i>t</i> -piceido	1,3	0,7	1,1	1,7
	<i>t</i> -resveratrol	0,6	0,3	1,0	1,4
	Te (°C)	17,0	17,1	17,8	17,1
Q-Bibei	<i>t</i> -piceido	0,7	1,8	1,5	1,3
	<i>t</i> -resveratrol	0,5	0,7	0,8	1,2
	Te (°C)	17,7	17,3	18,6	17,6

Para el *t*-resveratrol parece cumplirse la hipótesis defendida por de Andrés de Prado *y col.* (2007) y Bavaresco *y col.* (2007), y así vemos como en todos los años (aunque en el 2012 no de forma tan clara) en la subzona de Amandi se obtienen los mayores contenidos al tiempo que se dan las condiciones de Te más elevada. En Ribeiras do Miño se dan los contenidos más bajos del período estudiado en el año 2009, el año en que también se dan los menores valores para la Te. Para el *t*-piceido, sin embargo, en los años 2009 y 2011 (y prácticamente también para el 2012) se observa que con las

temperaturas más altas se obtienen los menores contenidos, una situación que se produce también en la subzona de Amandi. En cualquier caso, esta situación, no es trasladable al resto de subzonas, y vemos cómo mientras en Ribeiras do Sil, el año 2011, se obtienen los mayores valores para el *t*-piceido con las *Te* más altas, y en Ribeiras do Miño (en el 2009) las menores concentraciones con los valores más bajos de *Te*, en Quiroga-Bibei se dan los mayores contenidos de *t*-piceido en el año 2010, en el que registró la *Te* más baja del período de estudio.

Por lo que respecta a las temperaturas máximas medias del mes de septiembre (Tabla 88) se puede decir que, para los valores promedio, se cumple que el mayor contenido de estilbenos se obtiene en la subzona con mayor *TM*, Amandi; así mismo, y por lo que a los años se refiere, solo en el 2010 se cumple esta relación (en la subzona de Amandi). Podemos indicar además que, contrariamente a todo lo esperado, en el año 2012 se obtiene la mayor concentración de compuestos estilbénicos en Ribeiras do Miño, la subzona que menor temperatura máxima media ha alcanzado ese año en el mes de la vendimia.

Tabla 88. Concentración de estilbenos (mg/Kg) y temperatura máxima media (*TM*) en el mes de septiembre de cada subzona y año.

Subzona		2009	2010	2011	2012	Promedio
Amandi	TM (°C)	32,7	33,7	34,9	34,6	34,0
	mg/Kg	1,9	2,8	2,8	3,2	2,7
R. do Sil	TM (°C)	27,0	31,3	33,1	32,8	31,1
	mg/Kg	2,4	1,7	3,3	3,4	2,7
R. do Miño	TM (°C)	27,7	31,3	32,0	29,4	30,1
	mg/Kg	1,2	1,7	2,9	3,8	2,4
Chantada	TM (°C)	25,6	29,7	30,1	33,0	29,6
	mg/Kg	1,9	1,0	2,1	3,1	2,0
Q-Bibei	TM (°C)	28,0	27,2	26,3	29,6	27,8
	mg/K	1,2	2,5	2,4	2,5	2,1

Si analizamos los datos en función de las subzonas, podemos ver como solo en la de Chantada se cumple esta relación de mayor *TM*/mayor contenido estilbénico, una situación que se dio en el año 2012; y, así mismo, también

sucede en Amandi, Ribeiras do Miño y Chantada que, con la menor TM, se obtienen los menores contenidos en estilbenos.

En la Figura 82 mostramos de forma gráfica los datos correspondientes a la temperatura máxima media del mes de septiembre y la concentración de estilbenos en función de los años y las subzonas, pudiéndose observar que los mayores contenidos en estilbenos se dieron en los años 2012 y en menor medida en el 2011, y los menores en el 2009. Los datos correspondientes a la campaña del 2010 se distribuyen de forma menos definida por lo que a la concentración de derivados estilbénicos se refiere.

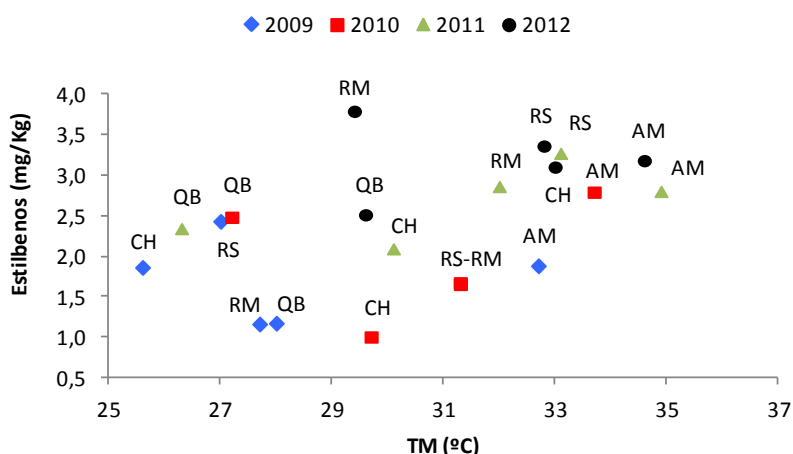


Figura 82. Relación entre la temperatura máxima media (TM) en el mes de septiembre y la concentración de estilbenos (mg/Kg) en cada año y subzona.

Trataremos ahora de analizar el efecto de la Temperatura máxima media (TM) sobre cada uno de los compuestos estilbénicos identificados, para lo que vamos a presentar, separadamente, los resultados obtenidos para el *t*-piceido y el *t*-resveratrol (Tabla 89).

Si analizamos los datos en función de la campaña, vemos que salvo para la del 2012, el *t*-resveratrol presenta las concentraciones más elevadas en las subzonas que registraron las mayores TM, mientras que el *t*-piceido presenta las concentraciones más altas con las TM más bajas (años 2010 y 2012) y las más bajas con las TM más elevadas (años 2009 y 2011).

Si consideramos los resultados en función de las subzonas, podemos ver que en Amandi, Ribeiras do Sil, Chantada y Quiroga-Bibei, las mayores concentraciones de *t*-resveratrol se dieron en las situaciones de mayor TM y por otro lado, en Amandi y Ribeiras de Miño las menores concentraciones de este compuesto se dieron con las TM más bajas.

Tabla 89. Relación entre la concentración (mg/Kg) de *t*-piceido y *t*-resveratrol y Temperatura media de las máximas del mes de septiembre (TM) en cada año y subzona de la D.O. Ribeira Sacra.

Subzona		2009	2010	2011	2012
Amandi	<i>t</i> -piceido	0,6	1,0	0,9	1,4
	<i>t</i> -resveratrol	1,0	1,8	2,0	1,8
	TM (°C)	32,7	33,7	34,9	34,6
R. do Sil	<i>t</i> -piceido	1,5	1,1	2,4	1,5
	<i>t</i> -resveratrol	1,0	0,5	0,9	1,9
	TM (°C)	27,0	31,3	33,1	32,8
R. do Miño	<i>t</i> -piceido	0,8	1,2	1,9	2,4
	<i>t</i> -resveratrol	0,4	0,5	1,0	1,5
	TM (°C)	27,7	31,3	32,0	29,4
Chantada	<i>t</i> -piceido	1,3	0,7	1,1	1,7
	<i>t</i> -resveratrol	0,6	0,3	1,0	1,4
	TM (°C)	25,6	29,7	30,1	33,0
Q-Bibei	<i>t</i> -piceido	0,7	1,8	1,5	1,3
	<i>t</i> -resveratrol	0,5	0,7	0,8	1,2
	TM (°C)	28	27,2	26,3	29,6

Para el *t*-piceido decir que en Ribeiras do Sil y Chantada se dan las mayores concentraciones cuando la TM es más alta y en Amandi y Ribeiras do Miño las concentraciones más bajas se dan con las TM más bajas. Todo parece indicar que existe una relación entre la TM y la concentración de estos dos compuestos.

Una vez descrita la situación para las temperaturas efectiva y máxima media del mes de septiembre, vamos a ver cómo se comportan nuestros resultados con respecto a la amplitud térmica (AT), un parámetro que como ya hemos visto, muchos autores han venido relacionando con la composición fenólica de las bayas. En la Tabla 90 y la Figura 83, se muestran estos

resultados comparados con los valores correspondientes a la AT del mes de septiembre para cada año y subzona.

Si observamos en primer lugar los valores medios por subzona podemos ver que los mayores contenidos de estilbenos se dan con las mayores AT, mientras que los menores contenidos en estos compuestos se dan con los menores valores del parámetro AT. Si analizamos los resultados de la tabla por años vemos que solo para el año 2010 se mantiene la relación mayor AT/mayor concentración de estilbenos y que así mismo para los años 2011 y 2012 se sigue cumpliendo la relación menor AT menor concentración.

Tabla 90. Concentración de estilbenos (mg/Kg) y amplitud térmica (AT) del mes de septiembre de cada subzona y año.

Sub		2009	2010	2011	2012	Promedio
AM	AT °C (max-min)	21,3 (32,7 - 11,5)	22,2 (33,7 - 11,5)	21,3 (34,9 - 13,5)	22,1 (34,6 - 12,5)	21,9
	mg/Kg	1,9	2,8	2,8	3,2	2,7
RS	AT °C (max-min)	15,6 (27,0 - 11,4)	20,4 (29,5 - 9,1)	18,2 (30,2 - 12,0)	19,4 (30,1 - 10,7)	19,3
	mg/Kg	2,4	1,7	3,3	3,4	2,7
RM	AT °C (max-min)	15 (27,7 - 11,7)	20,2 (31,1 - 11,0)	19 (32,0 - 13,0)	18,2 (29,4 - 11,2)	19,1
	mg/Kg	1,2	1,7	2,9	3,8	2,4
CH	AT °C (max-min)	13,6 (25,6 - 12,0)	19,9 (29,7 - 9,9)	17,5 (30,1 - 12,6)	21,4 (33,0 - 11,6)	19,6
	mg/Kg	1,9	1,0	2,1	3,1	2,0
QB	AT °C (max-min)	17,2 (28,0 - 10,8)	16,2 (27,2 - 11,0)	18,5 (30,2 - 11,7)	18,9 (29,6 - 10,7)	17,9
	mg/Kg	1,2	2,5	2,4	2,5	2,1

Por lo que respecta a las subzonas, diremos en primer lugar que solo se cumplen la relaciones explicadas con anterioridad para Chantada (mayor AT mayor contenido estilbénico) y Ribeiras do Miño (menor AT menor contenido) y que en el caso de Quiroga-Bibei, donde se cumplen que a mayor AT mayor concentración, se da también la contradicción de que con la menor AT se alcanza el mismo contenido de estilbenos. Para la subzona de Amandi, en la que los valores de AT en todos los años han sido muy semejantes, no se ha podido establecer ninguna conclusión definitiva.

En la Figura 83, se muestran de forma espacial los resultados de la Tabla 90, lo que permite observar de forma más gráfica las posibles relaciones entre la AT y la concentración de estilbenos para cada año y subzona.

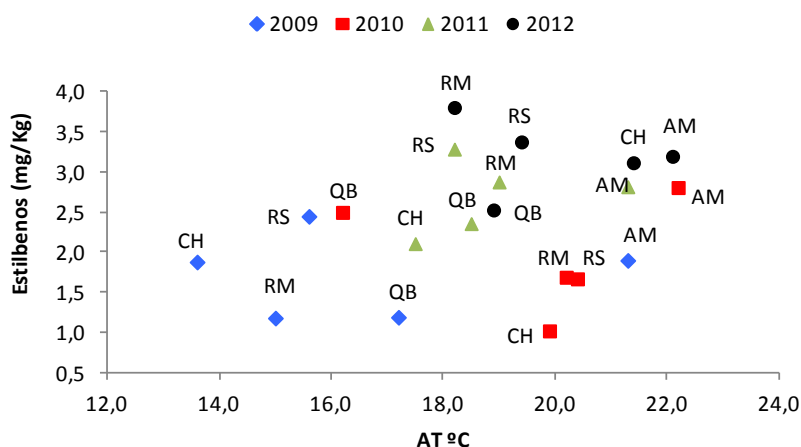


Figura 83. Relación entre la amplitud térmica media (AT) en el mes de maduración y la concentración de estilbenos (mg/Kg) en cada año y subzona.

Como se puede ver parece existir una distribución de las relaciones entre la AT y el contenido en estilbenos en función del año, y así, vemos como los valores más altos se dan en el 2012 y los más bajos en el 2009.

Trataremos ahora de analizar los resultados obtenidos para los estilbenos aislados, de forma individualizada (Tabla 91).

Tabla 91. Relación entre la concentración (mg/Kg) de *t*-piceído y *t*-resveratrol y la amplitud térmica del mes de septiembre (AT) en cada año y subzona.

Subzonas		2009	2010	2011	2012
Amandi	<i>t</i> -piceído	0,6	1,0	0,9	1,4
	<i>t</i> -resveratrol	1,0	1,8	2,0	1,8
	AT (°C)	21,3	22,2	21,3	22,1
R. do Sil	<i>t</i> -piceído	1,5	1,1	2,4	1,5
	<i>t</i> -resveratrol	1,0	0,5	0,9	1,9
	AT (°C)	15,6	20,4	18,2	19,4
R. do Miño	<i>t</i> -piceído	0,8	1,2	1,9	2,4
	<i>t</i> -resveratrol	0,4	0,5	1,0	1,5
	AT (°C)	15,0	20,2	19,0	18,2
Chantada	<i>t</i> -piceído	1,3	0,7	1,1	1,7
	<i>t</i> -resveratrol	0,6	0,3	1,0	1,4
	AT (°C)	13,6	19,9	17,5	21,4
Q-Bibei	<i>t</i> -piceído	0,7	1,8	1,5	1,3
	<i>t</i> -resveratrol	0,5	0,7	0,8	1,2
	AT (°C)	17,2	16,2	18,5	18,9

Si observamos estos resultados, podemos ver que en los años 2009, 2010 y 2011 los mayores contenidos en *t*-resveratrol se dan con las mayores AT y que además en los cuatro años de estudio se da una relación clara entre AT y concentración de *t*-piceído; así, con las mayores AT se dieron los menores contenidos para el *t*-piceído y con las menores AT se obtienen las mayores concentraciones de este compuesto. Si analizamos los datos en función de las subzonas y sin considerar la subzona de Amandi por la razón que hemos explicado con anterioridad (página 232), diremos que las conclusiones alcanzadas para los años se cumplen en el caso de Quiroga-Bíbei para los dos compuestos, en Ribeiras do Miño y Chantada para el *t*-resveratrol y en Ribeiras do Sil para el *t*-piceído.

De la observación de la Tabla 92 no se puede sacar ninguna conclusión que ayude a comprender la relación que puede haber entre el IF y el contenido en estilbenos en la Ribeira Sacra.

Tabla 92. Concentración de estilbenos (mg/Kg) e Índice del Frío Nocturno (IF) para cada subzona y año.

Subzona		2009	2010	2011	2012	Promedio
Amandi	IF	12,2	12,1	13,0	12,3	12,4
	mg/Kg	1,9	2,8	2,8	3,2	2,7
R. do Sil	IF	12,2	11,9	12,7	11,8	12,2
	mg/Kg	2,4	1,7	3,3	3,4	2,7
R. do Miño	IF	12,7	12,3	12,9	12,4	12,6
	mg/Kg	1,2	1,7	2,9	3,8	2,4
Chantada	IF	12,3	11,9	12,8	12,4	12,3
	mg/Kg	1,9	1,0	2,1	3,1	2,0
Q-Bíbei	IF	11,1	11,6	11,7	10,9	11,3
	mg/Kg	1,2	2,5	2,4	2,5	2,1

Valores de IF entre 12 y 14, noches frías; valores de IF \leq 12, noches muy frías (Tonietto, 1999),

Por la enorme similitud de los datos obtenidos para este índice y en función de las afirmaciones de Bavaresco *y col.* (2007) y Golberg *y col.* (1995), cabría esperar la existencia de mayores contenidos en estos compuestos fenólicos en la subzona de Quiroga-Bíbei, que en todos los años ha mostrado el valor más bajo para este índice, una situación que dista mucho de confirmarse en nuestro estudio. Por esta razón obviamos el análisis individualizado para

cada uno de los compuestos estilbénicos aislados. En cualquier caso, en la Figura 84 exponemos de forma gráfica estos resultados.

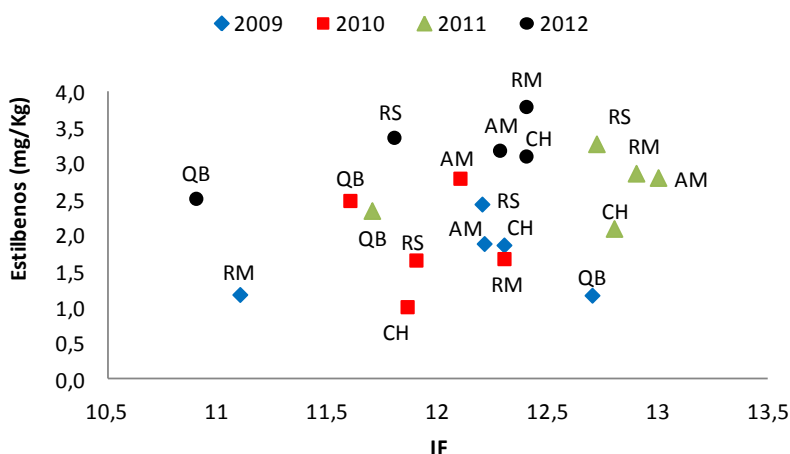


Figura 84. Relación entre el IF y la concentración de estilbenos (mg/Kg) en cada uno de los años estudiados (2009-2012).

Una vez analizados los datos en función de las subzonas y teniendo en cuenta, una vez más, que el factor año ha sido el que mayor influencia ha tenido en la composición estilbénica de las muestras estudiadas (Tabla 83, página 221), mostramos los resultados obtenidos tras el análisis estadístico para este factor en el conjunto de la D.O. Ribeira Sacra (Tabla 93). En la citada tabla se presentan los datos de concentración de estilbenos y la comparación de medias calculada mediante el análisis de Fisher en función del año.

Tabla 93. Concentración media (mg/kg) en el período 2009-2012 de los estilbenos aislados y comparación de medias (a-c) obtenida tras el análisis de Fisher LSD ($P < 0.05$) en función del año.

Estilbenos	2009		2010		2011		2012	
	media	SD	media	SD	media	SD	media	SD
<i>t</i> -piceído	0,9	0,1	1,2	0,3	1,7	0,7	1,6	0,6
<i>t</i> -resveratrol	0,5 b	0,1	0,6 b	0,1	1,0 a	0,1	1,5 a	0,1
TOTAL	1,5 b	0,7	1,8 b	1,4	2,6 ab	0,8	3,2 a	1,3

Valores con letras diferentes (a-c) en una misma fila indican diferencias significativas de acuerdo con el test Fisher ($P < 0.05$).

De la simple observación de la tabla, se debe destacar que el año 2012 es en el que se ha obtenido la concentración más alta de estilbenos totales (3,2 mg/Kg); se trata del año más lluvioso y con menor temperatura media de los

que hemos estudiado. Por el contrario el año 2009 ha sido el año que menor concentración total ha registrado (1,5 mg/Kg). Cuando analizamos los compuestos por separado, observamos como el *t*-piceido es siempre más abundante que el *t*-resveratrol y que su contenido más elevado se obtuvo en el año 2011 (1,7 mg/Kg). Por su parte, el *t*-resveratrol fue más abundante en el año 2012 (1,5 mg/Kg).

Por lo que respecta a los datos obtenidos para la composición estilbénica en función de la exposición de las parcelas en las que hemos recogido nuestras muestras (Tabla 94) debemos indicar que la mayor concentración de estilbenos totales (2,9 mg/Kg) y para el *t*-resveratrol (1,4 mg/Kg) se obtuvo en las parcelas con exposición S, mientras que para el *t*-piceido la mayor concentración (1,7 mg/Kg) se da en las parcelas con exposición NE.

Tabla 94. Concentración media (mg/kg) en el periodo 2009-2012 de los estilbenos aislados y comparación de medias (a-c) obtenida tras el análisis de Fisher LSD ($P < 0.05$) para el factor exposición.

Estilbenos	S		NE		SE		SO	
	media	SD	media	SD	media	SD	media	SD
<i>t</i> -piceido	1,5	0,7	1,7	0,9	1,4	1,4	1,3	0,7
<i>t</i> -resveratrol	1,4 a	0,4	0,8 b	0,9	0,9 b	0,7	1,0 ab	0,8
TOTAL	2,9 a	0,2	2,5 b	1,1	2,3 b	0,7	2,4 b	1,9

Valores con letras diferentes (a-c) en una misma fila indican diferencias significativas de acuerdo con el test Fisher ($P < 0.05$).

Por otra parte, los menores contenidos para estilbenos totales (2,3 mg/Kg), *t*-resveratrol (0,8 mg/Kg) y *t*-piceido (1,3 mg/Kg), se dieron en las parcelas con exposición SE, NE y SO, respectivamente.

Si observamos ahora los datos obtenidos para los derivados estilbénicos en función de la altitud de las parcelas (Tabla 95), podemos ver que tanto para los estilbenos totales como para cada uno de los dos estilbenos aislados, la concentración aumenta con la altitud, alcanzando en las parcelas con altitudes superiores a los 400 metros un valor de 2,9 mg/Kg para estilbenos totales y de 1,7 y 1,2 mg/Kg para el *t*-piceido y el *t*-resveratrol, respectivamente. Estos resultados coinciden con los obtenidos por Bavaresco *y col.*, (2007), si bien para estos autores a partir de los 420 metros de altitud se observa una

disminución en la concentración, disminución que califican como drástica en el caso del *t*-piceido.

Tabla 95. Concentración media (mg/kg) en el periodo 2009-2012 de los estilbenos aislados y comparación de medias (a-c) obtenida tras el análisis de Fisher LSD ($P<0.05$) en función de la altitud.

Estilbenos	200-300		300-400		400-500	
	media	SD	media	SD	media	SD
<i>t</i> -piceido	1,2 b	0,1	1,5 ab	0,3	1,7 a	0,3
<i>t</i> -resveratrol	0,8 b	0,4	0,9 b	0,3	1,2 a	0,3
TOTAL	2,0 c	0,3	2,4 b	0,3	2,9 a	1,0

Valores con letras diferentes (a-c) en una misma fila indican diferencias significativas de acuerdo con el test Fisher ($P<0.05$).

Ya por último analizaremos los resultados obtenidos para la composición estilbénica en función de la temperatura efectiva media de los cuatro años para el conjunto de nuestras parcelas (Tabla 96).

Tabla 96. Concentración media (mg/kg) en el periodo 2009-2012 de los estilbenos aislados y comparación de medias (a-c) obtenida tras el análisis de Fisher LSD ($P<0.05$) para el factor temperatura.

Estilbenos	$\leq 16.5^{\circ}\text{C}$		16.6-17.5 $^{\circ}\text{C}$		17.6-18.5 $^{\circ}\text{C}$		18.6-19.5 $^{\circ}\text{C}$	
	media	SD	media	SD	media	SD	media	SD
<i>t</i> -piceido	1,2	0,3	1,2	0,6	1,6	1,1	1,4	0,5
<i>t</i> -resveratrol	0,6 b	0,6	0,7 b	0,6	1,1 a	0,8	1,1 a	0,3
TOTAL	1,8	0,9	1,8	0,2	2,6	0,4	2,4	0,7

Valores con letras diferentes (a-c) en una misma fila indican diferencias significativas de acuerdo con el test Fisher ($P<0.05$).

Como se puede ver, la concentración total de los derivados estilbénicos aumenta con la *Te* hasta los 18,5 $^{\circ}\text{C}$, comenzando a descender una vez superada esta temperatura, una disminución que no se da para el caso del *t*-resveratrol que se mantiene estable desde los 17,6 $^{\circ}\text{C}$. En cualquier caso, se debe hacer constar que las diferencias de concentración existentes para los distintos rangos de temperatura no son excesivamente elevadas en ningún caso.

Como conclusión general, podemos decir que la altitud es el factor que mayor significación ha presentado para los estilbenos. En la D.O. Ribeira

Sacra, las zonas que “a priori” serían más adecuadas para la obtención de vinos con mayor concentración de compuestos estilbénicos, serían aquellas situadas en altitudes por encima de los 400 metros, con exposiciones S y con temperaturas efectivas medias dentro del rango de 17,5-18,5 °C. El que exista en la zona un IF entre 12 y 12,5 y una amplitud térmica en el mes de maduración que ronde los 20 °C, supondría un valor añadido en beneficio de estas zonas para la obtención de vinos con cualidades de interés para la salud.

A modo de resumen, y con el único objetivo de comparar gráficamente las subzonas en función de su contenido en cada una de las familias de compuestos fenólicos analizadas, hemos elaborado una serie de diagramas que mostramos a continuación. En ellos aparecen, de forma comparada para las cinco subzonas, los contenidos (en % del total de compuestos fenólicos presentes en cada una de ellas), de antocianos, flavonoles, flavan-3-oles, hidroxicinámicos y estilbenos.

En la Figura 85 se muestran los resultados obtenidos para los antocianos, para los que, como se puede ver, hemos considerado cuatro grupos de compuestos, los derivados monoglucosilados y cada una de las subfamilias de los acilados (acetilados, *p*-cumaroilados y cafeoilados).

De la observación de la Figura 85, se puede deducir que en todas las subzonas son mayoritarios los derivados monoglucosilados, con valores que van desde el 55,5 % en Quiroga-Bibei hasta el 59,3 % de Amandi y Ribeiras do Sil y que entre los derivados acilados son mayoritarios los cumaroilados (desde los 19,9 % de Amandi hasta los 23,6 % de Quiroga-Bibei), mientras que los cafeoilados son los que menor porcentaje representan en todas las subzonas (desde el 3,1 % en Ribeiras do Miño y Ribeiras do Sil hasta el 3,9 % en Quiroga-Bibei). Para los acetilados, la subzona de Chantada es la que mayor contenido porcentual posee, con un 17,6 %, mientras que la de Ribeiras do Sil es la que menor contenido en derivados acetilados presenta, con tan solo un 16,6 %.

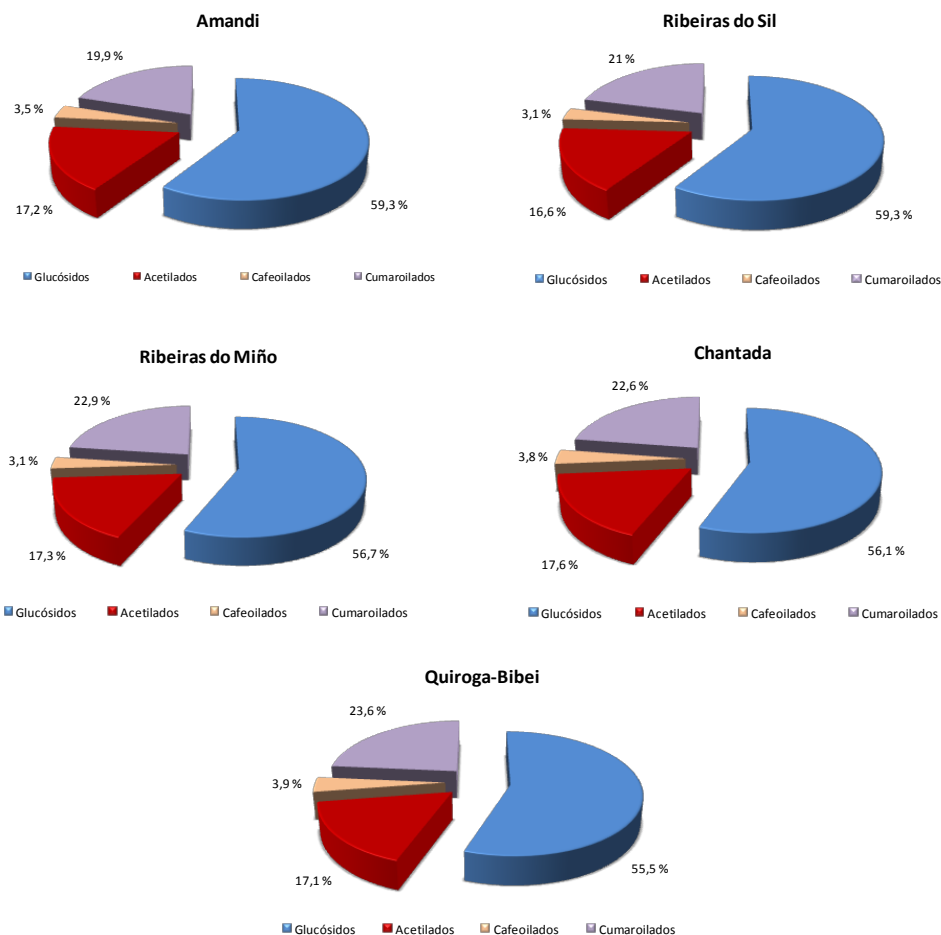


Figura 85.- Diagramas gráficos para el contenido de antocianos por subzonas.

Para los flavonoles (Figura 86) hemos agrupado los compuestos en función de sus respectivas agliconas, considerando así de forma independiente los derivados de la quercetina, los del kaempferol, los de la miricetina y los de la isorhamnitina.

De la observación de la figura, debemos destacar que existe una evidente mayoría de derivados de la quercetina (desde el 49,9 % de Chantada al 43,9 % de Amandi) y de la miricetina en todas las subzonas (desde el 39,9 % de Amandi hasta el 28,4 % de Ribeiras do Miño). En todas las subzonas la familia menos abundante es la de los derivados de la isorhamnetina que

presentan unos valores que van desde el 5,9 % de Amandi hasta el 7,9 % de Ribeiras do Miño. El mayor porcentaje de derivados del kaempferol se observó en la subzona de Ribeiras do Miño (un 15,3 %), siendo el menor –una vez más– el encontrado en la subzona de Amandi.

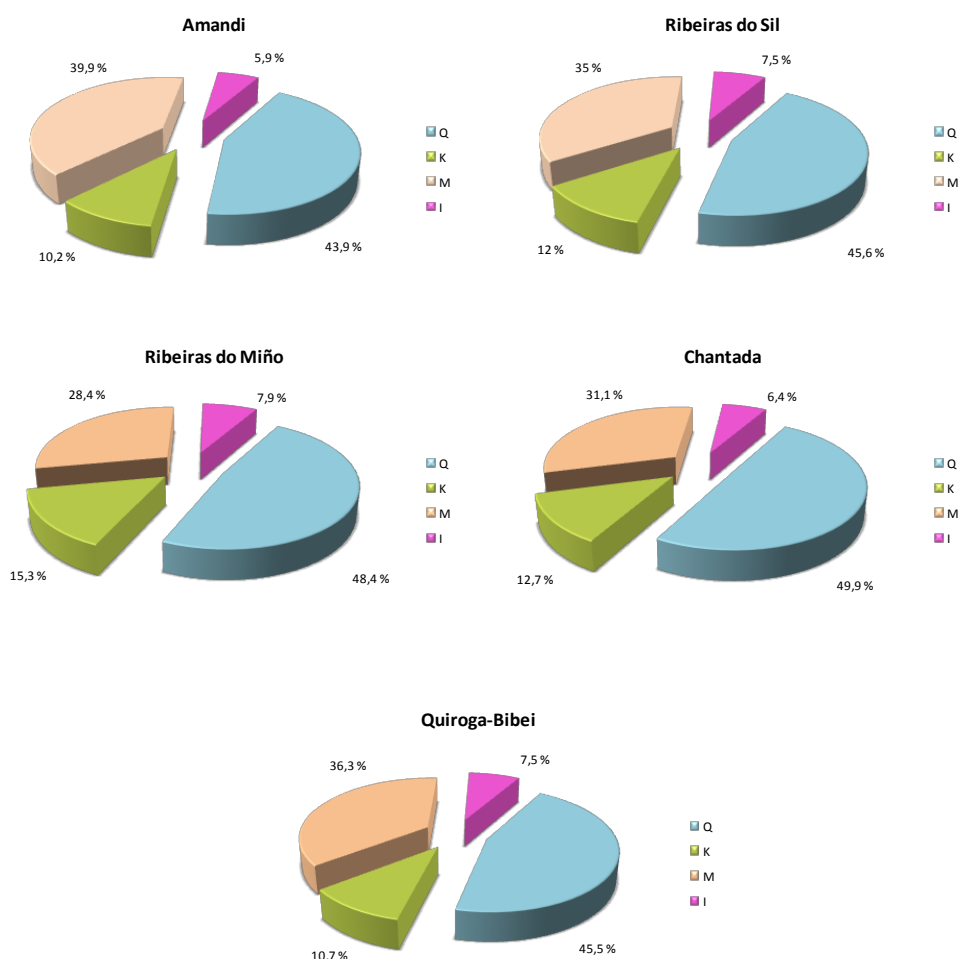


Figura 86.- Diagramas gráficos para el contenido de flavonoles por subzonas.

Para el resto de las familias de compuestos fenólicos analizados, hemos decidido realizar un diagrama único (Figura 87) dado el escaso número de

compuestos que para alguna de estas familias (de forma particular los estilbenos pero también los flavan-3-oles) hemos identificado.

Tal como se puede observar en la Figura 87, los flavan-3-oles (con valores que van desde el 52,7 % hasta el 61,2 % de Amandi) son mayoritarios en todas las subzonas frente a los derivados hidroxicinámicos (desde el 32,8 % de Amandi hasta el 41,2 % de Ribeiras do Miño) y los estilbenos, que son absolutamente minoritarios con porcentajes que van desde el 4,7 % de Chantada hasta el 5,9 % de Amandi.

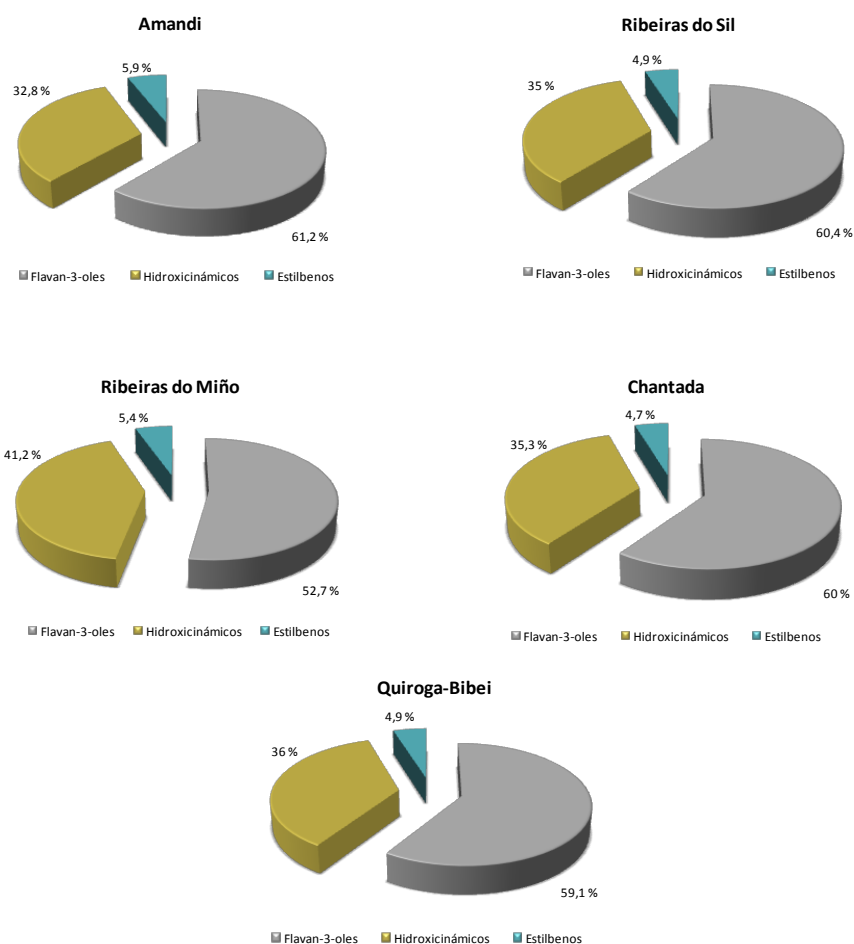


Figura 87.-Diagramas gráficos para el contenido de estilbenos y derivados hidroxicinámicos por subzonas.

Así pues, y aunque es evidente que existen ciertas diferencias entre las muestras de *Mencia* de las distintas subzonas de la D.O. Ribeira Sacra en función del porcentaje relativo de cada una de las familias de derivados fenólicos analizados, no es menos cierto que estas diferencias –con seguridad– no discriminan en todo su alcance entre las distintas subzonas, un aspecto que se podrá explicar en base al contenido individualizado de los diferentes compuestos identificados en cada una de estas familias y, de forma particular, por el de aquellos que han mostrado significación en los análisis ANOVA.

Por ello, hemos realizado los análisis de componentes principales (ACP) para cada una de las familias de compuestos estudiados. En las Figuras 88 a 91 mostramos los resultados obtenidos tras el análisis de componentes principales (ACP) de cada una de las familias analizadas.

En la Figura 88 se muestra la distribución de las cinco subzonas estudiadas en el plano definido por los dos primeros componentes principales obtenidos en el ACP, que acumulan el 82,85 % de la variabilidad en función de los antocianos estudiados.

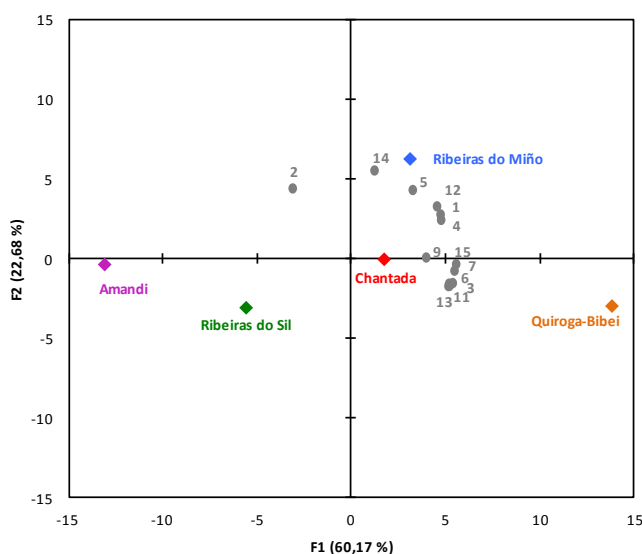


Figura 88. Análisis de Componentes Principales (ACP) para antocianos.

Como se puede ver, el primer componente principal (F1) acumuló el 60,17 % de la variabilidad y se caracterizó por la presencia en la parte positiva

del eje X de cianidina-3-G (1), malvidina-3-G (3), delphinidina-3-G-acetato (4), petunidina-3-G-cafeato (6), malvidina-3-G-acetato (7), un derivado cafeoilado desconocido (9), delphinidina-3-G-cumarato (11), cianidina-3-G-cumarato (12), petunidina-3-G-cumarato (13) y malvidina-3-G-cumarato (15). Por su parte, el segundo componente principal (F2) acumuló el 22,68 % restante de la variabilidad y se caracterizó por presentar en la parte positiva del eje Y los compuestos peonidina-3-G (2), cianidina-3-G-acetato (5) y peonidina-3-G-cumarato (14). Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que las muestras procedentes de las cinco subzonas se pueden diferenciar en función de su composición antociánica, y así, mientras la *Mencia* de la subzona Ribeiras do Miño se caracteriza por la relevancia de peonidina-3-G (2), cianidina-3-G-acetato (5) y peonidina-3-G-cumarato (14), la de Chantada lo hace por la de los derivados acetilado y cumaroilado de la malvidina (compuestos 7 y 15) y por el antociano cafeoilado desconocido AD2 (9); por su parte en la subzona de Quiroga-Bibei, la *Mencia* vendría caracterizada por el contenido relevante del monoglucósido de la malvidina (3), la petunidina-3-G-cafeato (6) y los derivados *p*-cumaroilados de la delphinidina (11) y petunidina (13).

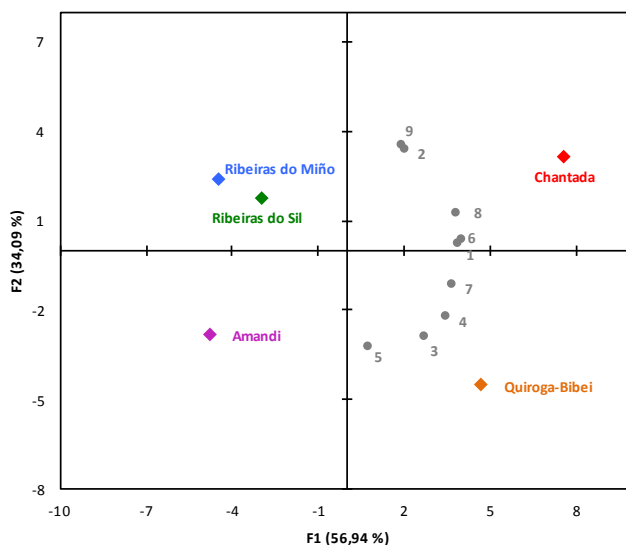


Figura 89. Análisis de Componentes Principales (ACP) para flavonoles.

En la Figura 89 se muestra la distribución de las muestras procedentes de las cinco subzonas de la DO Ribeira Sacra en el plano definido por los dos primeros componentes principales obtenidos en el ACP, que acumulan el 91,03 % de la variabilidad en función de los flavonoles analizados.

El primer componente principal (F1) acumuló el 56,94 % de la variabilidad total y se caracterizó por la presencia, en la parte positiva del eje X, de miricetina-3-G (1), quercetina-3-G (4), isorhamnetina-3-G (6), quercetina (7) y kaempferol (8). El segundo componente principal (F2) acumuló el 34,09 % restante de la variabilidad y se caracterizó por presentar en su parte positiva quercetina-3-rut (2) e isorhamnetina (9), y en su parte negativa, quercetina-3-gal (3) y kaempferol-3-G (5).

Al igual que sucedía para los antocianos, se observó que la *Mencía* de las cinco subzonas se puede diferenciar en función de los flavonoles que se detectaron en este estudio. La *Mencía* de la subzona de Chantada se caracterizó por la relevancia de los flavonoles miricetina-3-G (1), quercetina-3-rut (2), isorhamnetina-3-G (6), kaempferol (8) e isorhamnetina (9), teniendo las subzonas de Ribeiras do Miño y Ribeiras do Sil cantidades moderadas de quercetina-3-rut (2) e isorhamnetina (9). En las *Mencías* procedentes de Quiroga-Bibeí, los flavonoles con mayor presencia fueron el galactósido y el glucósido de la quercetina (compuestos 3 y 4), con cantidades moderadas de kaempferol-3-G (5) y quercetina (7). La subzona de Amandi también presentó cantidades moderadas de este último derivado glucosilado.

Si observamos ahora la distribución de las cinco subzonas estudiadas en función de los tres flavan-3-oles que dieron diferencias significativas al realizar el ANOVA (Figura 90), se observa que el plano definido por los dos primeros componentes principales obtenidos en el ACP acumula el 92,51 % de la variabilidad total.

El primer componente principal (F1) acumuló el 52,63 % de la variabilidad y se caracterizó por tener en la parte positiva del eje la proantocianidina B1 (1) y en la parte negativa del eje, la (+)-catequina (2); el segundo componente principal (F2) acumuló el 39,89 % restante de la variabilidad, teniendo en la parte positiva de su eje la Proantocianidina B2 (3).

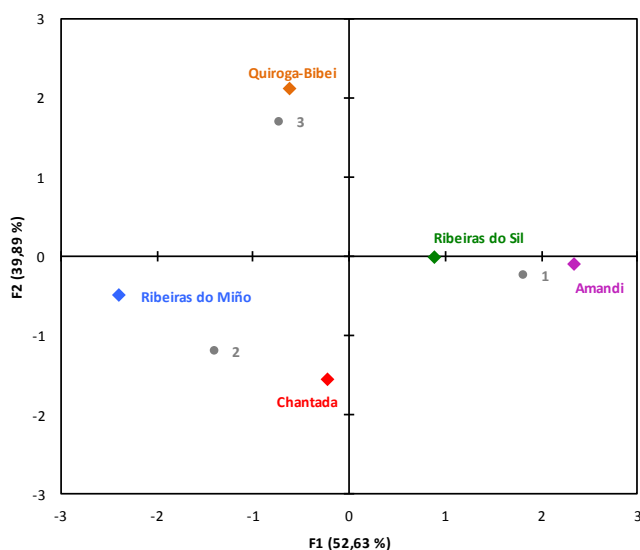


Figura 90. Análisis de Componentes Principales (ACP) para flavan-3-oles.

En este caso se observó que en la *Mencia* de la subzona de Quiroga-Bibei el compuesto más relevante es la Proantocianidina B2 (3), en la *Mencia* procedente de Ribeiras do Sil y Amandi la Proantocianidina B1 (1), y en la que tiene su origen en Ribeiras do Miño y Chantada la presencia de cantidades moderadas de (+)-catequina (2).

Teniendo en cuenta que en ambos casos se trata de compuestos fenólicos no flavonoideos y que para los derivados de naturaleza estilbénica solo un compuesto (el *t*-resveratrol) presentaba significación, hemos decidido analizar conjuntamente, y en lo que a los ACP se refiere, los resultados obtenidos para los estilbenos y los derivados hidroxicinámicos (Figura 91).

El primer componente principal (F1), que acumuló el 36,30 % de la variabilidad, se caracterizó por la presencia en la parte positiva del eje X del ácido *t*-couteárico (4) y el *t*-resveratrol (9) –como ya dijimos, el único estilbeno que presentó diferencias significativas en el ANOVA- y en la parte negativa los ácidos *t*-caftárico (2) y *c*-fertárico (5); el segundo componente principal (F2) acumuló el 28,61 % restante de la variabilidad, presentando en la parte positiva del eje Y el ácido *p*-cumárico (7) y en la parte negativa del eje el ácido *c*-caftárico (1).

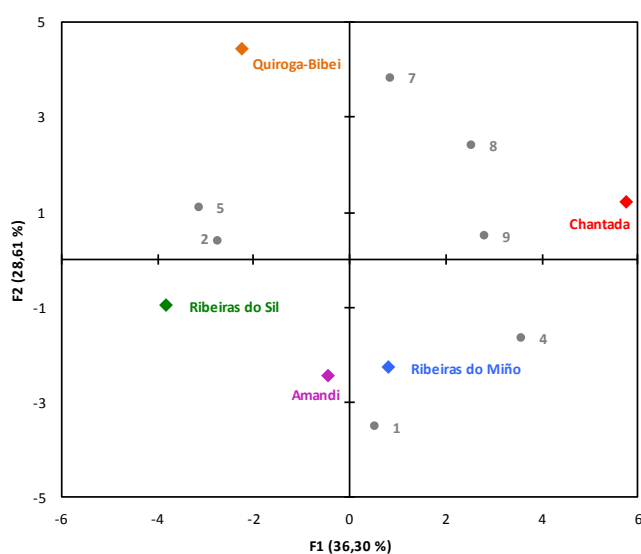


Figura 91. Análisis de Componentes Principales (ACP) para hidroxicinámicos y estilbenos.

En este caso se puede observar que en la *Mencia* de la subzona de Quiroga-Bibei el compuesto más relevante es el ácido *p*-cumárico (7), en la procedente de Chantada, el ácido ferúlico (8) y el *t*-resveratrol (9), en las de Ribeiras do Miño y Amandi, el ácido *c*-caftárico (1), y en la de Ribeiras do Sil, el ácido *t*-caftárico (2) y el ácido *c*-fertárico (5).

COMPOSICIÓN AROMÁTICA DE LA MENCÍA

FRACCIÓN AROMÁTICA LIBRE

A continuación se muestran los resultados obtenidos en los análisis aromáticos de los mostos recogidos en el momento de la vendimia para cada una de las quince parcelas estudiadas. En la Figura 92 presentamos un cromatograma tipo de los compuestos aromáticos libres correspondiente a una de las muestras estudiadas de *Mencia*, obtenido mediante cromatografía de GC/MS.

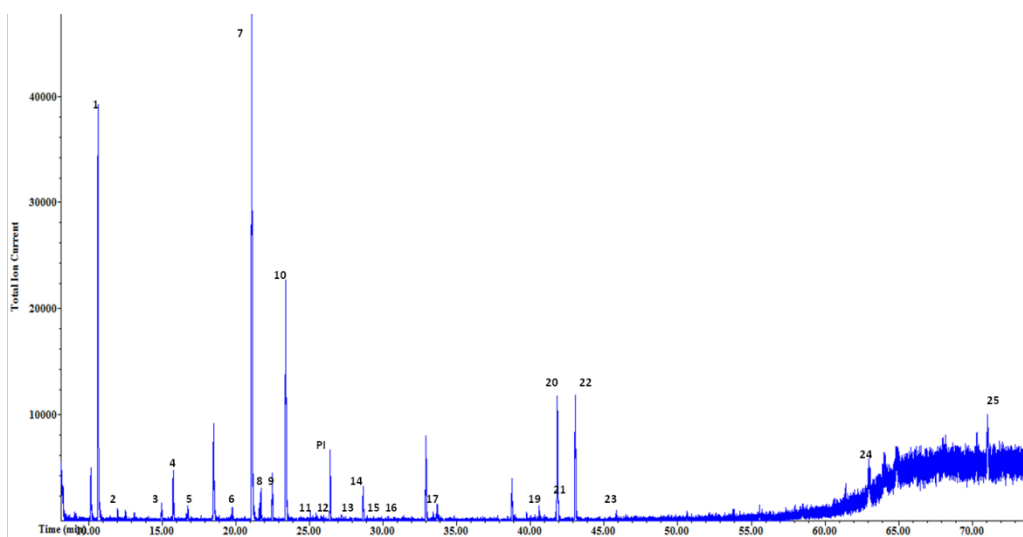


Figura 92. Cromatograma de los compuestos aromáticos libres obtenido por GC-MS.

En él se observan los 24 compuestos aromáticos libres separados cromatográficamente e identificados mediante GC-MS. En la tabla 97 se relacionan estos compuestos, aportando para cada uno de ellos su identificación, el tiempo de retención, su masa molecular, la familia de derivados aromáticos a la que pertenecen y el descriptor aromático con el que se les relaciona. En el Anexo IV, se muestran sus espectros de masas.

Debemos indicar, en cualquier caso, que aunque en algunos cromatogramas se ha podido identificar un número superior de derivados aromáticos libres, no se han considerado en nuestro estudio por no haber sido encontrados en todos los años.

Tabla 97. Compuestos aromáticos libres identificados.

Pico	Tr	Compuesto	m/z	Familia	Descriptor*
1	10,78	Hexanal	39:44+55:57	C6	verde graso
2	12,42	1-butanol	56+41:43	Alcohol	hierba recién cortada
3	15,08	3m1butanol ¹	55+41:43+70, 55:57+41+70	Alcohol	Whisky, malta, quemado. Afrutado
4	15,83	E-2-hexenal	39:44+55+69+83+98	C6	hoja verde
5	16,62	3m3butanol ²	41+56+68+86, 41:43+55+70	Alcohol	frutal- alcohol
6	19,67	Z2pentanol ³	55:57+69+41:43	Alcohol	fruta verde, plástico
7	21,21	1-hexanol	39:43+55:56+69+84	C6	resina
8	21,7	E-3-hexenol	41+67+82+55	C6	hierba cortada
9	22,61	Z-3-hexenol	41+67+82+55	C6	hierba cortada
10	23,49	E-2-hexenol	57+41+67+82	C6	hierba cortada
11	24,13	Z-2-hexenol	57+41+67+82	C6	hierba cortada
12	25,21	1-octen-3-ol	57	Alcohol	setas tierra y hongos
13	26,9	2-etil-1-hexanol	57+39:43	Alcohol	aceitoso, cítrico, dulce y fresco
14	28,73	Benzaldehído	105+106+77	Compuesto carbonílico	almendra
15	29,41	Linalol	71+41+43+93+121	Terpeno	floral lavanda
16	29,54	1-octanol	55:57+41:43+69:70	Alcohol	cítrico aceitoso
17	33,5	Feniletanal	91+120	Compuesto carbonílico	miel, chocolate, dulce, coco
18	40,7	Geraniol	69+41	Terpeno	rosa, geranio
19	41,5	Ácido hexanoico	60+73+87	Ácidos grasos	Queso, sudor
20	41,97	Alcohol bencílico	79+107+108	Alcohol	almendra
21	43,17	2-feniletanol	91+92+122	Alcohol	miel, rosa y lilas
22	45,8	Ácido E-2-hexenoico	73+99+68+55+114	Ácidos grasos	piña
23	62,95	Vanillina	151+152	Fenol	vainilla
24	70,73	Ácido hexadecanoico	43+73+60+57+129+256	Ácidos grasos	nd

*Ribéreau-Gayon y col., 1998; López y col., 1999; Zoecklein y col., 1994; De Rosa y Castager, 1994; Peynaud, 1993; Latrasse, 1991; Versini, 2003; Guth, 1997; Ferreira, 2000. 1: 3-metil-1-butanol+2-metil-1-butanol; 2: 3-metil-3-buten-1-ol+1-pentanol; 3: Z-2-penten-1-ol+3-metil-2-buten-1-ol. Nd: no disponible.

Con las áreas obtenidas para los compuestos separados en cada cromatograma, y utilizando como patrón interno el 4-nonanol, se realizó su cuantificación en base a lo descrito en el apartado Material y métodos, calculando así la concentración de cada uno de ellos. Debemos indicar que en el minuto 16,62 coeluyen el 3-metil-1-buten-1-ol y el 1-pentanol, y así mismo, que en el minuto 19,67 lo hacen el Z-2-penten-1-ol y el 3-metil-2-buten-1-ol, por lo que hemos realizado su cuantificación –y todos los análisis que se realizan a partir de este dato- de manera conjunta en los dos casos.

En la tabla 98 se muestran los valores medios de la concentración obtenida para cada uno de los compuestos aromáticos libres identificados

durante las cuatro campañas estudiadas así como los resultados del análisis estadístico; así mismo, se muestra el análisis de varianza ANOVA con la significación obtenida para los parámetros climáticos estudiados, año (A), subzona (S), exposición (E), altitud (AL) y temperatura (T) y para la relación de interacción entre la subzona y el año (SxA). Debemos indicar que la significación encontrada para estos compuestos libres es muy importante en el caso del factor año, para el que se observa una significación con el 83,3 % de los compuestos aromáticos libres identificados. Para este parámetro se observa una significación muy alta ($p < 0.001$) para catorce compuestos (hexanal, *E*-2-hexenal, 3-metil-3-butenol+1-pentanol, *Z*-2-pentenol+3-metil-2-butenol, 1-hexanol, *Z*-3-hexenol, *E*-2-hexenol, *Z*-2-hexenol, 2-etil-1-hexanol, 1-octanol, feniletanal, geraniol, 2-feniletanol y ácido hexadecanoico), una significación alta ($p < 0.01$) para el 3-metil-1-butanol, benzaldehído y vanillina, y media ($p < 0.05$) para el resto de los compuestos para los que el factor año mostró diferencias significativas (*E*-3-hexenol, linalol y alcohol bencílico). Como hemos visto en el caso de los compuestos fenólicos, también aquí el número de compuestos para los que el año presenta diferencias significativas es muy elevado. Sin embargo, para el factor subzona este porcentaje de significación desciende notablemente mostrando, en este caso, significación para el 37.5 % de los compuestos estudiados. Tan solo para tres compuestos aromáticos se muestra una significación muy alta (hexanal, *Z*-3-hexenol y 1-octanol), alta para dos de ellos (el 1-butanol y el feniletanal) y una significación media para la vanillina y el 3-metil-1-butanol. Los factores exposición, altitud y temperatura presentan significación para un 33,3, un 29,17 y un 20,83 % de los compuestos aromáticos libres, respectivamente. En el caso de la exposición solo existe una muy alta significación para el *Z*-3-hexenol, una significación alta para el 1-butanol, el 3-metil-1-buten-1-ol+1-pentanol, el linalol y el 1-octanol, y una significación media para el geraniol, el alcohol bencílico y el ácido hexanoico. En el caso de la altitud este factor muestra una significación muy alta para el 1-octanol, una significación alta para el 1-hexanol y el benzaldehído, y media para el 1-butanol, el 3-metil-3-buten-1-ol+1-pentanol, el *E*-3-hexenol y para el 1-octen-3-ol.

Tabla 98. Concentración media (ug/L) en el periodo 2009-2012 de los compuestos aromáticos libres identificados y significación de los factores año, subzona, exposición, altitud, temperatura e interacción SxA. Además se muestra la comparación de medias para las subzonas.

Libres	Amandi		R. do Sil		R. do Miño		Chantada		Q-Bbibeí		Significación					
	med	SD	med	SD	med	SD	med	SD	med	SD	A	S	E	AL	T	SxA
1 Hexanal	129,5 ab	46,2	196,5 a	69,3	92,5 b	26,7	155,3 ab	82,5	91,8 b	23,2	***	***	ns	ns	ns	ns
2 1-butanol	24,4 a	2,0	4,6 b	2,2	17,1 a	8,5	6,0 b	1,6	6,0 b	2,9	ns	**	**	*	ns	**
3 3m1butanol ¹	22,8 a	8,3	11,3 b	5,3	15,3 b	10,0	10,6 b	2,4	30,2 a	11,2	**	*	ns	ns	ns	***
4 E-2-hexenal	200,7	59,6	260,3	102,4	175,9	43,7	253,0	110	117,1	56,6	***	ns	ns	ns	ns	ns
5 3m3butenol ²	16,2	5,4	17,2	11,9	17,1	4,1	14,5	9,5	28,4	12,3	***	ns	**	*	ns	***
6 Z2pentenol ³	6,3	1,3	6,6	2,5	5,7	1,2	4,6	1,2	4,2	1,6	***	ns	ns	ns	ns	***
7 1-hexanol	559,4 a	212,3	523,6 a	254,2	532,6 a	161,5	450,8 b	196	564,3 a	309,4	***	*	ns	**	ns	***
8 E-3-hexenol	5,2 b	1,2	5,8 b	3,5	5,7 b	2,4	5,1 b	1,1	7,9 a	2,8	*	*	ns	*	ns	**
9 Z-3-hexenol	10,8 b	5,7	16,6 a	6,4	11,3 b	6,5	12,1 b	4,6	15,7 a	5,6	***	***	***	ns	ns	***
10 E-2-hexenol	207,0	98,2	226,9	106,8	199,9	52,6	198,9	89,3	206,0	68,3	***	ns	ns	ns	ns	***
11 Z-2-hexenol	1,5	0,6	2,0	0,4	2,6	0,7	4,6	1,8	3,3	0,1	***	ns	ns	ns	*	**
12 1-octen-3-ol	3,1	0,9	2,4	0,2	1,6	1,0	0,7	0,2	2,9	1,1	ns	ns	ns	*	ns	ns
13 2-etil-1-hexanol	1,8	0,7	4,8	2,7	1,4	0,1	3,0	1,9	1,4	0,9	***	ns	ns	ns	ns	**
14 Benzaldehido	9,1	2,1	10,0	3,3	9,5	2,6	8,0	1,6	10,1	2,3	**	ns	ns	**	ns	***
15 Linalol	0,6	0,0	nc		1,6	0,3	1,6	0,3	nc		*	ns	**	ns	ns	ns
16 1-octanol	1,8 ab	0,5	2,6 a	0,6	1,0 b	0,7	0,9 b	0,2	1,4 b	0,2	***	***	**	***	**	***
17 feniletanal	9,6 b	3,2	6,2 b	2,4	4,5 c	2,2	7,7 b	1,6	14,5 a	6,4	***	**	ns	ns	ns	***
18 Geraniol	4,8	1,3	6,3	1,4	7,3	3,8	6,3	2,3	12,0	5,9	***	ns	*	ns	ns	ns
19 Ácido hexanoico	6,6	2,8	8,3	2,1	11,2	4,6	13,1	3,1	20,9	10,5	ns	ns	ns	ns	*	**
20 Alcohol bencílico	72,6	25,3	58,3	21,1	63,6	21,8	74,0	25,9	59,7	23,8	*	ns	*	ns	ns	*
21 2-feniletanol	61,3	21,8	42,9	22,3	43,0	13,2	46,1	18,7	93,2	14,1	***	ns	ns	ns	***	***
22 Á.E-2-hexenoico	12,1	6,2	23,6	14,2	12,1	5,9	7,0	2,5	8,1	3,3	ns	ns	ns	ns	ns	ns
23 Vanillina	5,8 a	2,7	4,0 b	2,8	4,6 b	2,8	3,7 b	2,0	5,1 a	1,8	**	*	ns	ns	*	**
24 Á.hexadecanoico	30,0	12,0	31,4	13,8	21,5	12,8	18,5	7,4	48,6	21,5	***	ns	*	ns	ns	***
Compuestos C6	1114,2 b	62,3	1231,7 a	55,1	1020,5 c	52,3	1079,9 b	44,8	1006,1 c	63,2	**	**	*	ns	ns	**
Fenoles	5,8	1,2	4,00	1,01	4,60	1,8	3,70	1,0	5,10	2,1	ns	ns	ns	ns	ns	ns
Ácidos grasos	48,8	5,2	63,2	11,1	44,8	3,3	38,5	4,4	77,6	12,3	ns	ns	ns	ns	ns	*
Terpenos	5,4	1,4	6,34	2,4	8,9	1,9	7,9	1,8	12,0	6,1	ns	ns	***	ns	ns	ns
Alcoholes	210,3 a	8,4	150,7 b	5,8	166,0 b	5,9	160,4 b	7,6	227,4 a	9,2	*	*	*	*	ns	***
C.Carbonílicos	18,7	1,1	16,1	2,4	14,0	2,1	15,7	2,3	24,6	3,1	ns	ns	ns	*	ns	***
Total	1403 a	21,7	1472,2 a	28,3	1258,6 b	16,5	1306,1 b	23,7	1352,8 ab	25,5	***	*	ns	*	ns	*

Valores con letras diferentes (a-c) dentro de una misma fila son significativamente diferentes o iguales de acuerdo con el test Fisher LSD ($P < 0.05$). Los asteriscos *, **, *** indican el grado de significación $P < 0.05$, $P < 0.01$, $P < 0.001$ respectivamente; ns indica que no existe diferencias significativas. **1:** 3-metil-1-butanol+2-metil-1-butanol; **2:** 3-metil-3-buten-1-ol+1-pentanol; **3:** Z-2-penten-1-ol+3-metil-2-buten-1-ol.

Para el factor temperatura han sido cuatro los compuestos para los que se ha mostrado significación, siendo esta muy alta para el 2-feniletanol, alta para el 1-octanol, y media para el Z-2-hexenol, el ácido hexanoico y la vanillina. Cabe destacar que el 1-octanol se ha mostrado como el aroma más inestable ya que todos los factores considerados muestran diferencias significativas para este compuesto. Por el contrario, para el ácido E-2-hexenoico ningún factor presenta significación demostrándose este como el compuesto más estable. En cuanto a la interacción subzona por año, al igual que ocurría con los polifenoles, la significación es muy importante, ya que, para el 75 % de los compuestos estudiados es positiva, siendo muy significativa para once de ellos, alta para seis y media para el 2-feniletanol.

Consideraremos ahora los resultados obtenidos en el análisis estadístico (ANOVA) cuando agrupamos los compuestos en función de cada una de las seis familias consideradas para este grupo de compuestos aromáticos libres. Tal y como se puede ver en la tabla, para la familia de compuestos C6 han sido tres los factores que han mostrado significación, siendo esta altamente significativa en el caso del año y la subzona y media para la exposición. Cabe destacar que el grupo de los fenoles y de los ácidos grasos se han mostrado muy estables para todos los factores, no mostrando con ninguno de estos, ningún tipo de significación. Los terpenos, por su parte, se muestran estables para casi todos los factores con excepción de la exposición, que muestra una significación muy alta para este grupo de compuestos. Todos los factores manifiestan una significación media para los alcoholes, excepto la temperatura, factor con el que se muestran inalterados. Por último, la familia de compuestos carbonílicos solo se ve afectada por el factor exposición, siendo media la significación que ejerce este factor. En cuanto a la interacción subzona por año (SxA) se manifiesta una significación muy alta para las familias de compuestos carbonílicos y para los alcoholes, alta para la familia de compuestos C6 y media para los ácidos grasos.

Finalmente, y considerando el contenido total de compuestos libres, vemos que una vez más el factor año ejerce una significación muy alta, y que la subzona y la altitud muestran una significación media, siendo nula para el resto de factores. La interacción SxA muestra una significación media para el

total de los compuestos aromáticos libres identificados. Si observamos la concentración media obtenida para estos compuestos, debemos decir que la subzona que más concentración aromática libre ha presentado a lo largo de estos cuatro años, ha sido Ribeiras do Sil con 1.472 µg/L en mosto, seguido de Amandi, Quiroga-Bibei, Chantada y Ribeiras do Miño con 1.403, 1.353, 1.306 y 1.259 µg/L, respectivamente. Los compuestos mayoritarios en los mostos de *Mencía* en cuanto a concentración se refiere, han sido los C6 (hexanal, *E*-2-hexenal, 1-hexanol y *E*-2-hexenol), siendo el *Z*-2-hexenol, 2-etil-1-hexanol, el linalol y el 1-octanol los de menor concentración en la mayoría de las subzonas.

Una vez conocidos los compuestos para los que existen diferencias significativas, hemos realizado –tal y como hemos venido haciendo hasta el momento– una comparación de medias con el objetivo de ver cómo se comporta cada uno de los compuestos en las diferentes subzonas (Tabla 98). Para el resto de factores ambientales se mostrarán los resultados más adelante.

A continuación intentaremos ver a que se deben las elevadas diferencias significativas encontradas para el año y –en menor medida– para la subzona. Como viene siendo habitual comenzaremos analizando la precipitación efectiva (Pe) y buscando algún tipo de relación entre este parámetro y el contenido de compuestos aromáticos libres totales en cada zona y año. Así, en la Tabla 99 se muestran los datos de concentración de compuestos aromáticos libres y la Pe de cada subzona y para cada año.

Tabla 99. Concentración de compuestos aromáticos libres (µg/L) y precipitación efectiva (Pe mm) de cada subzona y año.

Subzona		2009	2010	2011	2012	Promedio
Amandi	Pe (mm)	222	314	194	252	245
	µg/L	1021,1	1679,1	1605,7	1307,8	1403,4
R. do Sil	Pe (mm)	226	329	221	369	286
	µg/L	1484,4	1529,9	1153,8	1721,1	1472,3
R. do Miño	Pe (mm)	284	368	279	354	322
	µg/L	811,9	924,8	1803,9	1683,2	1306,0
Chantada	Pe (mm)	307	287	226	285	276
	µg/L	829,4	1200,4	1461,9	1733,2	1306,2
Q-Bibei	Pe (mm)	329	221	218	336	276
	µg/L	1213,1	978,8	1497,5	1719,9	1352,3

Si analizamos los datos en función del año, encontramos que en el 2010 la zona más lluviosa (Ribeiras do Miño) es la que menor concentración presenta, lo que coincide con lo observado por Jackson y Lombard (1993), Possingham (2002) y Dalla Marta *y col.*, (2010). En contraposición, en 2011 la zona más lluviosa (una vez más Ribeiras do Miño) es la que registra una mayor concentración de estos compuestos aromáticos libres, y en el caso de 2012 la zona con menor precipitación es la que registra también una menor cantidad de estos compuestos. Si observamos los datos para el año 2009, vemos que en Ribeiras do Sil (con prácticamente la menor precipitación) presenta, con diferencia, la mayor concentración de compuestos aromáticos libres, lo que refuerza la idea de que en situaciones de escasez de precipitación aumenta la concentración de estos compuestos. En cualquier caso, y aunque los resultados parecen indicar una cierta relación entre la Pe y la concentración de los aromas libres, entendemos que se debe relativizar esta conclusión por el importante efecto que ejerce el año sobre estos resultados. En este sentido, Ledderhof *y col.*, (2014) indican que aunque el efecto sobre la concentración de los compuestos aromáticos libres puede atribuirse parcialmente a la disposición de agua por la planta, este efecto no es excesivamente claro; indican, eso sí, que el agua ejerce un efecto importante en el perfil sensorial de la variedad *Pinot noir* y, como en nuestro caso, observan que el año condiciona en demasía los resultados obtenidos entre campañas.

Cuando consideramos los datos en función de las subzonas, observamos que Amandi registra las concentraciones más altas de estos compuestos aromáticos libres en 2010 y 2011, contradictoriamente el año más lluvioso y el más seco, respectivamente, para esta subzona. Y en ese mismo año 2011 la subzona de Ribeiras do Miño presenta la mayor concentración de estos compuestos con el menor registro de precipitación. Si a esto añadimos que en la subzona de Chantada en el año 2009 se obtuvo la menor concentración de compuestos aromáticos libres con la mayor de las Pe para ese año, podemos concluir que, en general, el déficit de Pe favorece el contenido en compuestos aromáticos libres, como hemos afirmado con anterioridad. No explica esta afirmación ni el caso ya expuesto para Amnadi en 2010 ni el de Ribeiras do Sil en el 2012, que también registran la mayor

concentración de aromas libres con la mayor Pe. No debemos olvidar tampoco que las Pe que se muestran en la tabla, en ningún caso son excesivas, ni que el año 2012 –por lo que a las precipitaciones se refiere– fue un año atípico como ya hemos indicado. Además, estos datos se deben relativizar ya que corresponden a los aportados por las estaciones de MeteoGalicia, que en la mayoría de los casos no coinciden con exactitud con la localización geográfica de nuestras parcelas.

La Figura 93, en la que mostramos los datos de forma gráfica, permite observar que existe una enorme dispersión de los datos, aunque cabe destacar también el efecto que ejerce el factor año sobre los mismos. Así, vemos como las mayores concentraciones se dan para los años 2011 y 2012 con independencia de las Pe registradas.

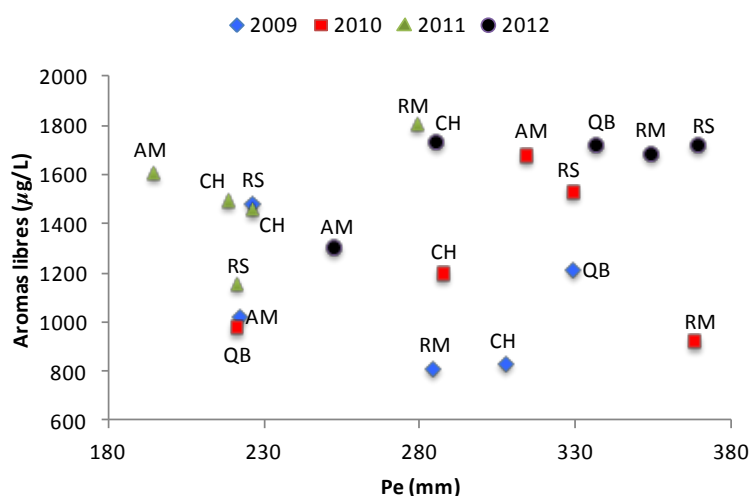


Figura 93. Relación entre la precipitación efectiva (Pe) y la concentración de compuestos aromáticos libres (µg/L) en los años 2009-2012.

Algunos autores como Sadras *y col.*, (2013), estudian el efecto de la temperatura sobre el perfil sensorial de los vinos y concluyen que las elevadas temperaturas pueden reducir considerablemente la concentración de los compuestos que aportan matices verdes y cítricos a los mostos e incrementan los matices de fruta tropical en los mismos. Al estudiar la relación entre el factor Te y la concentración de aromas libres (Tabla 100) en función del año, podemos observar que, en el 2009 la menor concentración se obtuvo con la

menor Te y así mismo que, en los años 2010 y 2011 el mayor contenido en estos compuestos se registró con las mayores Te, lo que permitiría concluir de forma clara que existe una relación Te/concentración de aromas libres evidente. Sin embargo en el año 2012, el menor contenido de estos compuestos coincidió con la mayor Te para ese año, lo que entra en contradicción con los resultados obtenidos para el resto de los años, e indica la existencia de algún otro factor que pueda ejercer su influencia en este sentido.

Tabla 100. Concentración de aromas libres ($\mu\text{g/L}$) y temperatura efectiva media ($^{\circ}\text{C}$) de cada subzona y año.

Subzona		2009	2010	2011	2012	Promedio
Amandi	Te ($^{\circ}\text{C}$)	17,9	18,0	18,8	17,9	18,2
	$\mu\text{g/L}$	1021,1	1679,1	1605,7	1307,8	1403,4
R. do Sil	Te ($^{\circ}\text{C}$)	17,2	17,3	17,5	17,3	17,3
	$\mu\text{g/L}$	1484,4	1529,9	1153,8	1721,1	1472,3
R. do Miño	Te ($^{\circ}\text{C}$)	17,0	17,2	17,9	16,8	17,2
	$\mu\text{g/L}$	811,9	924,8	1803,9	1683,2	1306,0
Chantada	Te ($^{\circ}\text{C}$)	17,0	17,1	17,8	17,1	17,1
	$\mu\text{g/L}$	829,4	1200,4	1461,9	1733,2	1306,2
Q-Bibei	Te ($^{\circ}\text{C}$)	17,7	17,3	18,6	17,6	17,8
	$\mu\text{g/L}$	1213,1	978,8	1497,5	1719,9	1352,3

Desde el punto de vista de las subzonas, hay que decir que, si exceptuamos la subzona de Ribeiras do Sil en la que la enorme similitud en los valores registrados para la Te impide sacar cualquier tipo de conclusiones, en toda las subzonas se percibe una clara relación entre Te y concentración aromática. Así, en las subzonas de Amandi y Ribeiras do Miño se dan las mayores concentraciones con la mayor Te y en las de Chantada y Quiroga-Bibei se obtienen las menores concentraciones con los menores registros para esta temperatura.

En la Figura 94 podemos ver la distribución espacial de los datos en función del año y la subzona. La figura muestra, una vez más, una clara influencia del factor año y que, salvo alguna excepción, para los años 2011 y 2012 se obtienen las concentraciones más altas de compuestos aromáticos y para el 2009 y 2010 las más bajas.

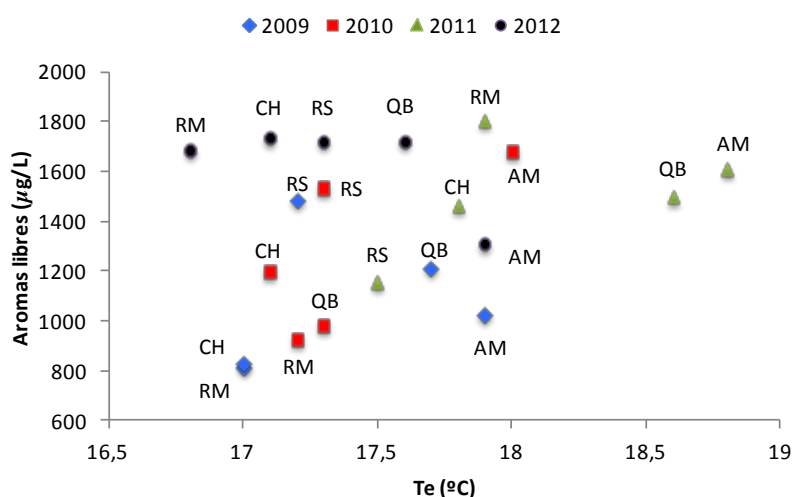


Figura 94. Relación entre la temperatura efectiva (T_e) y la concentración de aromas libres ($\mu\text{g/L}$) en cada uno de los años estudiados (2009-2012).

En la Tabla 101 se muestra la relación entre la Temperatura máxima media del mes de septiembre (T_M) y la concentración de compuestos aromáticos libres.

Tabla 101. Concentración de compuestos aromáticos libres ($\mu\text{g/L}$) y temperatura máxima media ($^{\circ}\text{C}$) en el mes de maduración para cada subzona y año.

Subzona		2009	2010	2011	2012	Promedio
Amandi	TM ($^{\circ}\text{C}$)	32,7	33,7	34,9	34,6	34,0
	$\mu\text{g/L}$	1021,1	1679,1	1605,7	1307,8	1403,4
R. do Sil	TM ($^{\circ}\text{C}$)	27,2	31,3	33,1	32,8	31,1
	$\mu\text{g/L}$	1484,4	1529,9	1153,8	1721,1	1472,3
R. do Miño	TM ($^{\circ}\text{C}$)	27,7	31,3	32	29,4	30,1
	$\mu\text{g/L}$	811,9	924,8	1803,9	1683,2	1306,0
Chantada	TM ($^{\circ}\text{C}$)	27	31,3	33,1	32,8	31,1
	$\mu\text{g/L}$	829,4	1200,4	1461,9	1733,2	1306,2
Q-Bibei	TM ($^{\circ}\text{C}$)	28	27,2	26,3	29,6	27,8
	$\mu\text{g/L}$	1213,1	978,8	1497,5	1719,9	1352,3

Como se puede ver, en el año 2009 la menor concentración aromática coincide con la menor T_M , aunque también es cierto que la máxima concentración se registra a una T_M cercana a la más baja. Con respecto al año 2010, las cantidades más altas en compuestos aromáticos libres coincidieron

con las TM más altas. Si analizamos ahora los datos en función de las subzonas, observamos que, en Quiroga-Bibeí y en Ribeiras do Miño, la concentración más elevada se obtiene con la mayor TM, y que además para esta última subzona también se cumple la situación contraria (a menor TM menor concentración). Para el resto de subzonas no parece existir ninguna conclusión que pueda resultar esclarecedora sobre el papel que juega la TM en la concentración de estos compuestos. Aunque diversos autores (Reynolds y Wardle, 1993; Belancic y col., 1997, 2009) afirman que las altas temperaturas en la fase de maduración disminuyen los niveles de compuestos aromáticos en las uvas, en nuestro caso no se cumple esta hipótesis.

La Figura 95 muestra la distribución espacial de los resultados y aunque existe una evidente dispersión de los datos se puede ver que en el año 2010 existe una clara relación entre los dos parámetros estudiados y así, si exceptuamos el valor obtenido ese año en la subzona de Ribeiras do Miño, a mayor TM mayor contenido en compuestos aromáticos libres. Una vez más los valores de concentración más elevados se dan en la campaña del 2012.

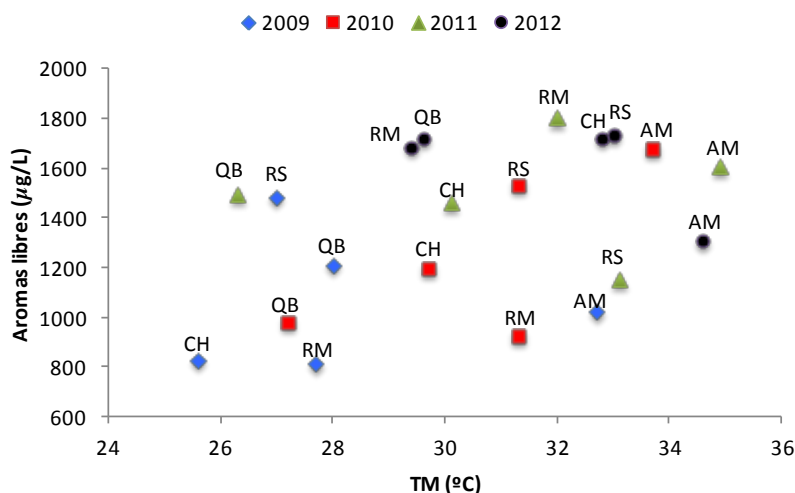


Figura 95. Relación entre la temperatura máxima media en el mes de septiembre (TM) y la concentración de aromas libres ($\mu\text{g/L}$) en los años 2009-2012.

Al estudiar la amplitud térmica durante el mes de septiembre (AT), parámetro importante para la maduración final de la uva, observamos (Tabla

102 y Figura 96) que salvo para la campaña 2010, en la que se cumple que la mayor concentración de compuestos aromáticos libres se da con la mayor AT, no parece existir ninguna relación clara entre los dos parámetros estudiados.

Tabla 102. Concentración de compuestos aromáticos libres ($\mu\text{g/L}$) y amplitud térmica en el mes de maduración (AT) en el mes de maduración para cada subzona y año.

Subzona		2009	2010	2011	2012	Promedio
Amandi	AT °C (max-min)	21,3	22,2	21,3	22,1	21,9
	$\mu\text{g/L}$	1021,1	1679,1	1605,7	1307,8	1403,4
R. do Sil	AT °C (max-min)	15,6	20,4	18,2	19,4	19,3
	$\mu\text{g/L}$	1484,4	1529,9	1153,8	1721,1	1472,3
R. do Miño	AT °C (max-min)	15	20,1	19	18,2	19,1
	$\mu\text{g/L}$	811,9	924,8	1803,9	1683,2	1306,0
Chantada	AT °C (max-min)	13,6	19,9	17,5	21,4	19,6
	$\mu\text{g/L}$	829,4	1200,4	1461,9	1733,2	1306,2
Q-Bibei	AT °C (max-min)	17,2	16,2	18,5	18,9	17,9
	$\mu\text{g/L}$	1213,1	978,8	1497,5	1719,9	1352,3

Por su parte, al analizar los datos en función de las subzonas, observamos que la mayor AT coincide con la mayor concentración aromática en las subzonas de Amandi, Chantada y Quiroga-Bibei.

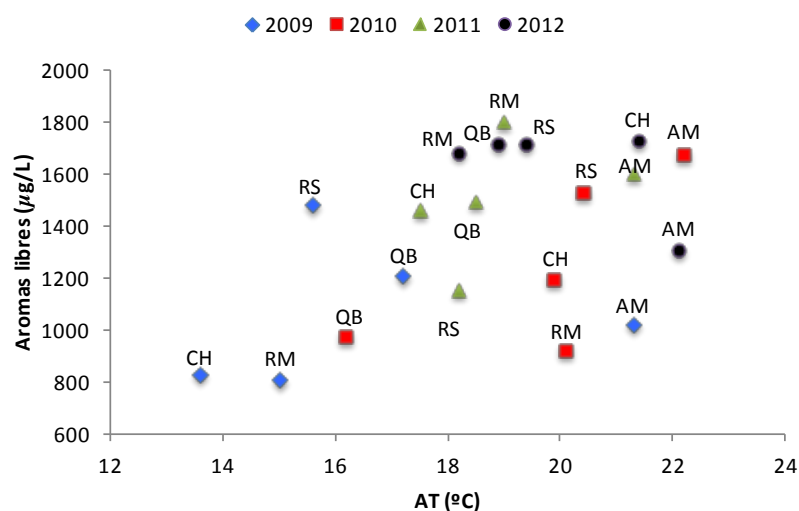


Figura 96. Relación entre la amplitud térmica en el mes de maduración (AT) y la concentración de compuestos aromáticos libres ($\mu\text{g/L}$) en los años 2009-2012.

Autores como Crespy (2010) afirman que los efectos de la temperatura sobre la calidad de la uva vienen dados por la amplitud térmica diaria. Durante el período de maduración esta amplitud debe ser superior a los 10 °C, rango que en nuestro caso se supera ampliamente.

De la observación de la Figura 96 se podría destacar que en el año 2010 existe una cierta relación lineal entre aumento de AT y aumento de concentración de compuestos aromáticos libres y que, además, esta misma relación se da para la subzona de Quiroga-Bibeí.

Para finalizar, analizaremos la incidencia del factor Índice del Frío Nocturno (IF) en la composición aromática de los mostos; como ya hemos indicado, el IF tiene en cuenta las temperaturas mínimas del mes de septiembre y se ha venido relacionando con el aumento de concentración de metabolitos secundarios y con la calidad de mostos y vinos.

Tabla 103. Concentración de aromas libres ($\mu\text{g/L}$) e Índice del Frío Nocturno (IF) para cada subzona y año.

Subzona		2009	2010	2011	2012	Promedio
Amandi	IF (noches)	12,21	12,1	13	12,28	12,4
	$\mu\text{g/L}$	1021,1	1679,1	1605,7	1307,8	1403,4
R. do Sil	IF (noches)	12,2	11,9	12,72	11,8	12,2
	$\mu\text{g/L}$	1484,4	1529,9	1153,8	1721,1	1472,3
R. do Miño	IF (noches)	12,7	12,3	12,9	12,4	12,6
	$\mu\text{g/L}$	811,9	924,8	1803,9	1683,2	1306,0
Chantada	IF (noches)	12,3	11,9	12,8	12,4	12,3
	$\mu\text{g/L}$	829,4	1200,4	1461,9	1733,2	1306,2
Q-Bibeí	IF (noches)	11,1	11,6	11,7	10,9	11,3
	$\mu\text{g/L}$	1213,1	978,8	1497,5	1719,9	1352,3

Valores de IF entre 12 y 14, noches frías; valores de IF ≤ 12 , noches muy frías (Tonietto, 1999).

Si tenemos en cuenta, en cualquier caso, que el parámetro IF en la Ribeira Sacra solo diferencia a la subzona de Quiroga-Bibeí de las demás (los valores promedios mostrados en la Tabla 103 así lo indican), es de suponer que el diferente comportamiento del IF con respecto a la concentración de aromas, de haberlo, se debería observar en esta zona. Quizás en nuestro caso,

las parcelas estudiadas se encuentran relativamente próximas y las escasas diferencias entre los IF obtenidos no permiten obtener más información, si bien es cierto que numerosos estudios avalan la importancia de este índice en la calidad bioquímica de los mostos y el vino (Gladstones, 1992, Tonietto, 1999, Crespy, 2010).

Ni de la tabla ni de la Figura 97 parece poder deducirse ninguna relación coherente, si bien es cierto que, la Ribeira Sacra en su conjunto, se encuentra incluida en intervalos muy próximos dentro de la escala propuesta para el IF por Tonietto (1999), y que, con seguridad, de tener zonas con valores de IF superiores (correspondientes a zonas con noches templadas o cálidas) sería más fácil poder sacar conclusiones respecto del interés de este parámetro en cuanto a su relación con la concentración de compuestos aromáticos libres se refiere.

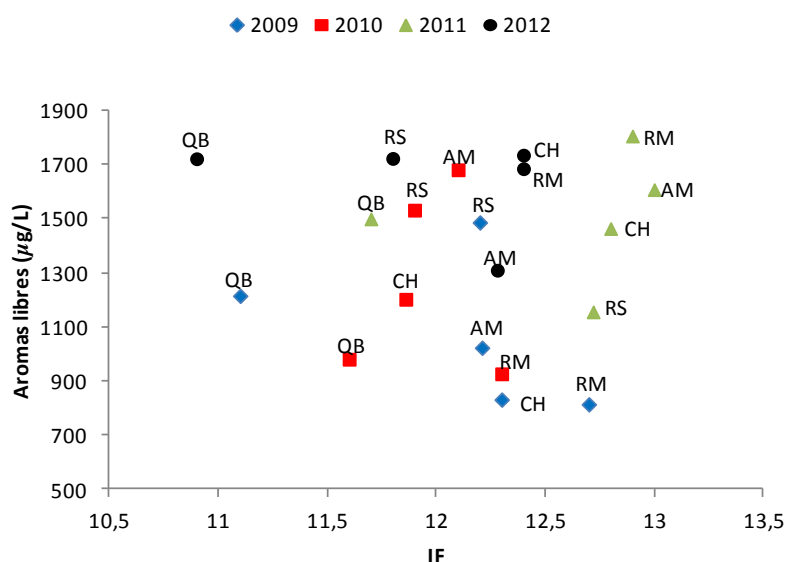


Figura 97. Relación entre el IF y la concentración de aromas libres (µg/L) en cada uno de los años estudiados (2009-2012).

Una vez analizados los datos de concentración de aromas libres en función de las subzonas, mostramos los resultados obtenidos tras el análisis estadístico para el factor año (Tabla 104) que ha sido sin lugar a dudas el que mayor influencia ha tenido en la cantidad de estos compuestos en los mostos de *Mencia*. Además, y como hemos venido haciendo en anteriores ocasiones, en

la misma tabla mostramos la comparación de medias para aquellos que han mostrado significación con el factor año.

Tabla 104. Concentración media ($\mu\text{g/L}$) de los 24 compuestos aromáticos libres identificados y comparación de medias (a-c) obtenida tras el análisis de Fisher LSD ($P < 0.05$) en función del año.

libres	2009		2010		2011		2012	
	media	SD	media	SD	media	SD	media	SD
1 Hexanal	129,3 b	90,4	56,1 c	12,2	117,0 b	64,2	208,5 a	67,3
2 1-butanol	20,2	8,5	4,6	2,3	3,0	1,1	6,5	2,8
3 3m1butanol ¹	19,9 a	3,9	22,3 a	13,1	13,0 b	6,8	22,9 a	10,7
4 E-2-hexenal	nd		nd		208,7	70,8	190,5	42,2
5 3m3butanol ²	6,5 c	4,3	4,4 c	2,8	13,2 b	11,2	48,7 a	1,9
6 Z2pentanol ³	4,4 b	0,7	3,4 b	2,1	4,1 b	0,8	9,9 a	0,7
7 1-hexanol	351,9 b	108,3	664,8 a	250,7	437,2 b	166,6	713,4 a	243,1
8 E-3-hexenol	4,0 c	1,8	6,1 b	2,1	5,8 b	1,8	7,8 a	3,2
9 Z-3-hexenol	13,0 b	7,6	7,8 c	3,8	12,1 b	2,3	19,4 a	9,6
10 E-2-hexenol	78,3 c	14,8	170,1 b	53,6	247,5 a	44,2	283,1 a	123,0
11 Z-2-hexenol	0,6 b	0,4	1,0 b	0,2	2,4 ab	1,6	4,6 a	1,7
12 1-octen-3-ol	1,6 c	0,7	3,2 a	1,1	2,0 b	0,9	2,1 b	0,3
13 2-etil-1-hexanol	0,9 b	0,2	0,5 ab	0,2	1,4 b	0,8	5,4 a	1,4
14 Benzaldehido	18,6 a	7,4	8,4 b	1,8	2,9 c	1,3	9,0 b	2,2
15 Linalol	0,5 b	0,1	0,4 b	0,2	0,6 b	0,1	2,0 a	0,2
16 1-octanol	0,8 b	0,0	0,2 c	0,0	0,9 b	0,2	3,1 a	1,6
17 feniletanol	1,9 b	0,2	3,3 b	1,6	12,2 a	6,2	10,2 a	5,6
18 Geraniol	6,2 b	2,1	4,1 c	1,2	3,8 c	1,6	12,7 a	3,9
19 Ácido hexanoico	5,1 c	1,1	9,4 bc	3,5	48,8 a	11,6	13,1 b	5,9
20 Alcohol bencilico	77,7 a	16,8	59,8 b	31,4	72,5 a	18,1	48,7 b	11,4
21 2-feniletanol	72,2 a	20,5	78,4 a	26,0	52,3 b	20,7	41,4 b	13,5
22 Ácido E-2-hexenoico	nd		nd		4,4	1,5	23,9	8,0
23 Vanillina	2,5 b	0,8	3,3 b	1,2	3,4 b	1,1	6,1 a	2,7
24 Ác. hexadecanoico	109,0 a	27,6	22,0 b	8,8	38,2 b	16,1	10,8 c	4,1
Total	925,1 c	14,5	1133,6 b	19,1	1307,4 b	18,8	1703,8 a	23,6

Valores con letras diferentes (a-c) dentro de una misma fila son significativamente diferentes o iguales de acuerdo con el test Fisher LSD ($P < 0.05$). 1: 3-metil-1-butanol+2-metil-1-butanol; 2: 3-metil-3-buten-1-ol+1-pentanol; 3: Z-2-penten-1-ol+3-metil-2-buten-1-ol.

De la observación de la tabla se puede deducir la existencia de una enorme dependencia de la concentración de los compuestos aromáticos aislados en cada una de las subzonas con respecto al factor año.

De esta manera podemos ver que solo tres compuestos se han mostrado estables para este factor, encontrándose algún tipo de significación para el resto de los compuestos. Así mismo, podemos indicar que el año en el que se obtuvo una mayor concentración de aromas libres fue el 2012 con 1.703,8 µg/L, seguido del 2011, el 2010 y el 2009 con 1.307,4, 1.133,6 y 925,1 µg/L, respectivamente.

En nuestro afán por encontrar la influencia del *terroir* en la concentración de los compuestos aromáticos, trataremos de profundizar en nuestro estudio agrupando la totalidad de las parcelas en función de los diferentes rangos de altitud, exposición y temperatura, con independencia de cual sea la subzona a la que pertenezcan; pretendemos con ello conocer que grado de contribución tienen estos parámetros en la elevada significación que subzona y año han mostrado.

En cuanto al análisis de los resultados obtenidos para el factor exposición, un factor sobre el que influyen directamente tanto la disposición de la luz como la temperatura, parámetros que juegan un importante papel en la concentración de compuestos aromáticos al influir en el desarrollo y maduración de la baya (Lee *y col.*, 2007), podemos ver (Tabla 105) que la mayor concentración de aromas libres se encuentra en las parcelas con exposición SO con 1.429,9 µg/L seguidas de las expuestas al S, SE y NE, con 1.359,4, 1.319,3 y 1.262,5 µg/L respectivamente. Podemos observar también que en las zonas con exposición S, que sin duda son las que más radiación solar reciben a lo largo del día, la concentración aromática es mayor, lo que se vería justificado por el mayor número de horas de luz registradas en esas zonas. Así lo entienden también muchos autores entre los que podemos citar a Gerdes *y col.* (2002) y a Lee *y col.* (2007). Aunque, con seguridad, podrán existir otros factores ambientales que incidan sobre este particular por la evidente relación entre exposición, radiación solar, temperatura e incluso altitud y pendiente (Kliwer, 1977; Morrison y Noble, 1990 y Bergqvist *y col.*, 2001), nuestros resultados concuerdan con lo observado por Fregoni (1998) y Lee *y col.*, (2007).

Tabla 105. Concentración media (ug/L) en el período 2009-2012 de los 24 compuestos aromáticos libres identificados y comparación de medias (a-c) obtenida tras el análisis de Fisher LSD ($P < 0.05$) para el factor exposición.

libres	S		NE		SE		SO	
	media	SD	media	SD	media	SD	media	SD
1 Hexanal	164,7	21,6	120,9	28,5	128,7	98,1	133,3	28,3
2 1-butanol	8,4 b	4,8	5,8 b	1,3	16,5 a	9,2	5,1 b	1,5
3 3m1butanol ¹	11,3	2,7	17,9	2,9	16,3	6,3	20,8	3,2
4 E-2-hexenal	300,7	90,8	182,4	74,5	191,5	34,2	202,4	55,9
5 3m3butenol ²	13,5 b	5,2	17,5 b	10,2	25,9 a	7,6	17,8 b	6,2
6 Z2pentenol ³	5,6	1,9	4,9	1,4	5,3	1,1	5,9	1,4
7 1-hexanol	404,6	136,4	503,6	195,1	492,6	168,2	575,6	367,9
8 E-3-hexenol	5,7	1,0	5,0	2,4	6,3	1,9	6,5	4,2
9 Z-3-hexenol	8,4	2,7 b	11,0	1,8 b	17,3 a	4,5	13,8 ab	9,2
10 E-2-hexenol	184,4	26,4	175,1	62,2	197,0	32,7	234,5	122,4
11 Z-2-hexenol	9,9	1,6	2,2	1,9	2,5	1,6	2,3	0,6
12 1-octen-3-ol	0,5	0,1	2,2	1,2	1,7	0,3	2,8	0,9
13 2-etil-1-hexanol	6,0	2,5	1,4	0,3	1,5	0,8	2,6	1,9
14 Benzaldehido	7,0	1,1	8,1	0,7	10,4	4,3	8,2	2,5
15 Linalol	2,7 a	0,2	2,0 a	0,2	0,5 b	0,2	0,6 b	0,4
16 1-octanol	1,2 b	0,3	2,8 b	1,3	1,0 b	0,6	1,2 b	0,4
17 feniletanal	8,2	1,4	7,8	1,7	12,1	6,4	6,5	2,8
18 Geraniol	6,2 b	2,3	5,9 b	1,5	6,9 b	1,3	10,4 a	3,4
19 Ácido hexanoico	20,7	6,1	12,9	1,7	16,6	8,9	10,1	4,5
20 Alcohol bencílico	100,1 a	4,9	60,9 a	25,0	71,6 b	18,6	60,8 b	21,4
21 2-feniletanol	47,2	9,1	57,0	26,3	49,8	19,6	64,2	17,0
22 Ácido E-2-hexenoico	12,9	3,4	22,7	18,3	6,7	3,2	9,4	3,1
23 Vanillina	4,6	2,5	3,8	0,7	5,2	1,1	5,0	1,3
24 Ácido hexadecanoico	24,9 c	2,5	28,7 c	11,0	35,4 a	34,5	30,1 b	20,5
Total	1359,4	13,8	1262,5	19,7	1319,3	19,4	1429,9	28,4

Valores con letras diferentes (a-c) dentro de una misma fila son significativamente diferentes o iguales de acuerdo con el test Fisher LSD ($P < 0.05$).
 1: 3-metil-1-butanol+2-metil-1-butanol; 2: 3-metil-3-buten-1-ol+1-pentanol; 3: Z-2-penten-1-ol+3-metil-2-buten-1-ol.

Veremos ahora el efecto de la altitud sobre la concentración de aromas libres (Tabla 106). Como se puede ver, un buen número de compuestos aumentan su concentración a medida que aumenta la altitud, al igual que lo hace el contenido total en aromas libres. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Pedri *y col.*, (2012) que indican que las áreas situadas sobre 450 metros son las más favorables para la obtención de vinos de calidad. En nuestro caso podemos observar que a partir de los 400 metros la

concentración total de estos compuestos se incrementa en más de 100 ug/L de mosto con respecto a las zonas más bajas, un comportamiento que también hemos observado para la mayoría de las familias de compuestos fenólicos estudiados.

Tabla 106. Concentración media (ug/L) en el periodo 2009-2012 de los 24 compuestos aromáticos libres identificados y la comparación de medias (a-c) obtenida tras el análisis de Fisher LSD ($P<0.05$) en función de la altitud.

libres	200-300		300-400		400-500	
	media	SD	media	SD	media	SD
1 Hexanal	119,1	65,2	130,9	104,2	154,2	65,7
2 1-butanol	5,2 b	2,3	10,2 a	6,5	6,8 ab	2,3
3 3m1butanol ¹	24,5	6,4	15,8	4,3	13,6	6,1
4 E-2-hexenal	176,2	45,3	215,5	165,7	218,4	102,3
5 3m3butenol ²	23,1 a	6,2	16,3 b	8,4	17,4 b	3,6
6 Z2pentenol ³	4,4	2,5	5,9	3,7	6,5	2,1
7 1-hexanol	506,7 b	156,4	529,9 ab	224,8	567,8 a	256,4
8 E-3-hexenol	6,4	2,6	5,5	2,1	6,3	2,9
9 Z-3-hexenol	13,6	9,9	12,2	6,1	15,5	11,9
10 E-2-hexenol	186,8	41,5	212,6	78,6	235,5	164,1
11 Z-2-hexenol	2,6	1,3	3,1	2,5	2,4	1,5
12 1-octen-3-ol	3,0 a	0,2	1,7 b	1,1	3,1 a	1,9
13 2-etil-1-hexanol	1,4	0,8	2,4	0,9	4,2	2,1
14 Benzaldehído	7,6 b	3,2	7,9 b	3,6	10,5 a	6,8
15 Linalol	0,6	0,3	1,6	1,0	nd	
16 1-octanol	1,7 a	0,9	1,6 a	0,7	1,1 b	0,3
17 feniletanal	12,4	5,7	5,7	1,7	5,1	1,3
18 Geraniol	8,7	3,5	6,4	3,5	6,9	0,6
19 Ácido hexanoico	17,5	6,3	10,3	2,6	9,2	5,0
20 Alcohol bencílico	63,4	39,0	72,1	43,1	53,5	19,4
21 2-feniletanol	78,4	32,5	49,4	11,0	41,5	16,3
22 Ácido E-2-hexenoico	6,8	4,2	19,2	9,1	10,3	2,6
23 Vanillina	4,3	1,9	5,4	2,0	3,9	0,8
24 Á. hexadecanoico	38,7	15,6	24,4	11,6	29,9	13,5
Total	1313,1 b	18,9	1366 b	29,1	1423, 6 a	16,7

Valores con letras diferentes (a-c) dentro de una misma fila son significativamente diferentes o iguales de acuerdo con el test Fisher LSD ($P<0.05$). 1: 3-metil-1-butanol+2-metil-1-butanol; 2: 3-metil-3-buten-1-ol+1-pentanol; 3: Z-2-penten-1-ol+3-metil-2-buten-1-ol.

Cuando observamos el comportamiento de los aromas con respecto a la temperatura en nuestras parcelas (Tabla 107), vemos que la concentración de

aromas aumenta con la misma hasta un umbral a partir del cual cae notablemente. En esta tabla puede observarse que la mayor concentración de aromas libres totales (1.400 µg/L) se da cuando la temperatura media está entre los 17,6 y los 19,5 °C. y que al superarse esta temperatura, la concentración cae hasta los 727 µg/L, incluso por debajo de la existente en zonas de temperatura media inferior a los 17°C.

Tabla 107. Concentración media (ug/L) en el periodo 2009-2012 de los 24 compuestos aromáticos libres aislados y la comparación de medias (a-c) obtenida tras el análisis de Fisher LSD (P<0.05) para el factor temperatura.

libres	≤16,5 °C		16,6 -17,5 °C		17,6 -18,8 °C		18,6 - 19,5 °C		≥19,6 °C	
	media	SD	media	SD	media	SD	media	SD	media	SD
1 Hexanal	137,6	57,3	164,2	46,1	127,1	36,5	122,5	83,5	71,7	11,2
2 1-butanol	36,3	17,3	5,0	2,1	5,6	2,1	4,3	1,3	3,8	1,0
3 3m1butanol ¹	20,0	8,9	14,7	9,9	21,6	5,2	14,0	5,2	14,3	1,2
4 E-2-hexenal			217,6	99,5	196,6	65,4	221,2	115,2	79,7	2,3
5 3m3butanol ²	5,7	1,9	24,8	10,2	20,0	3,6	19,0	1,1	6,3	2,1
6 Z2pentanol ³	4,5	1,3	6,0	3,2	5,7	1,2	5,2	1,2	5,5	2,3
7 1-hexanol	395,7	126,3	507,4	156,3	565,4	253,6	538,2	211,3	240,0	85,9
8 E-3-hexenol	4,2	1,1	6,0	3,9	6,5	1,3	5,7	1,1	3,6	0,9
9 Z-3-hexenol	13,4	9,2	17,5	8,4	12,5	3,5	13,2	5,6	6,5	2,1
10 E-2-hexenol	89,0	23,6	155,2	113,6	224,4	48,2	253,7	104,2	135,5	46,9
11 Z-2-hexenol	0,2 c	0,1	2,2 b	1,3	3,2 a	0,3	2,4 b	0,6	1,4 bc	1,0
12 1-octen-3-ol	1,4	0,8	1,4	0,9	3,4	1,1	2,5	0,1	2,4	0,8
13 2-etil-1-hexanol	0,7	0,4	1,5	0,9	3,1	8,0	1,7	0,9	0,9	0,1
14 Benzaldehído	21,0	11,2	16,8	8,1	6,3	2,2	4,7	0,6	2,5	0,5
15 Linalol	0,5	0,1	0,6	0,4	2,3	1,1	nd		nd	
16 1-octanol	1,3 b	0,5	1,3 b	0,8	1,7 a	0,3	1,5 ab	1,0	0,8 c	0,1
17 feniletanal	2,5	0,5	5,6	1,3	6,6	3,4	14,2	6,3	10,6	1,3
18 Geraniol	3,2	0,9	14,7	2,3	8,3	3,3	3,7	1,2	1,4	0,4
19 Ácido hexanoico	4,1 c	1,7	9,7 b	1,5	13,6 b	4,9	20,6 a	9,5	20,0 a	11,3
20 Alcohol bencílico	64,0	36,5	47,1	11,6	67,3	21,5	75,3	23,2	49,3	17,6
21 2-feniletanol	76,0 a	19,2	37,8 b	11,3	62,1 a	13,6	60,3 a	12,2	26,6 bc	12,4
22 Ácido E-2-hexenoico	nd		12,8	1,2	14,6	3,8	9,5	5,3	0,6	0,2
23 Vanillina	3,1 b	1,2	4,5 a	2,3	4,6 a	2,1	5,1 a	1,2	3,5 b	1,2
24 Ácido hexadecanoico	156,2	58,2	28,2	9,7	21,6	8,7	41,3	3,2	40,1	8,5
Total	1040,6	17,2	1302,6	21,1	1404,1	20,6	1439,8	25,9	727	9,2

Valores con letras diferentes (a-c) dentro de una misma fila son significativamente diferentes o iguales de acuerdo con el test Fisher LSD (P<0.05). 1: 3-metil-1-butanol+2-metil-1-butanol; 2: 3-metil-3-buten-1-ol+1-pentanol; 3: Z-2-penten-1-ol+3-metil-2-buten-1-ol.

Algunos autores (Zemni *y col.*, 2005 y Pedri *y col.*, 2012) afirman que las condiciones ambientales como la temperatura afectan a las características de la uva, afirmando los primeros que las altas temperaturas disminuyen la concentración de compuestos aromáticos libres conclusión que concuerda con nuestros resultados.

Con el objetivo de resumir de una manera gráfica las características de cada subzona en cuanto a los aromas libres estudiados, en la Figura 98 presentamos de forma comparada para cada una de ellas la composición total de compuestos aromáticos libres a lo largo de los cuatro años.

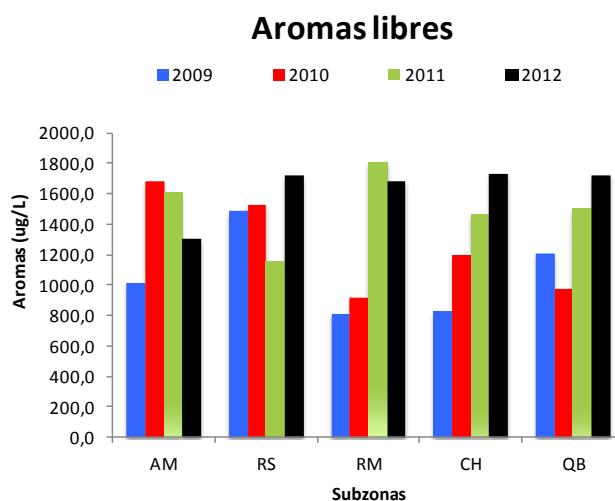


Figura 98. Concentración aromática libre total en las diferentes subzonas durante 2009-2012.

Se podría destacar el valor que presenta la subzona de Ribeiras do Miño en 2011 y los alcanzados en 2012 en todas las subzonas, si exceptuamos la de Amandi. Por otro lado, se puede indicar que las subzonas de Ribeiras do Sil y Amandi parecen tener mayor estabilidad aromática a lo largo de los cuatro años estudiados.

Realizaremos ahora la comparación de las distintas subzonas en función de su contenido para cada una de las seis familias de compuestos aromáticos estudiados (Figura 99).

Los compuestos en C6 son los que se encuentran en mayor proporción en los mostos de la variedad *Mencía*, siendo su concentración hasta cien veces mayor que la de algún otro grupo de compuestos aromáticos.

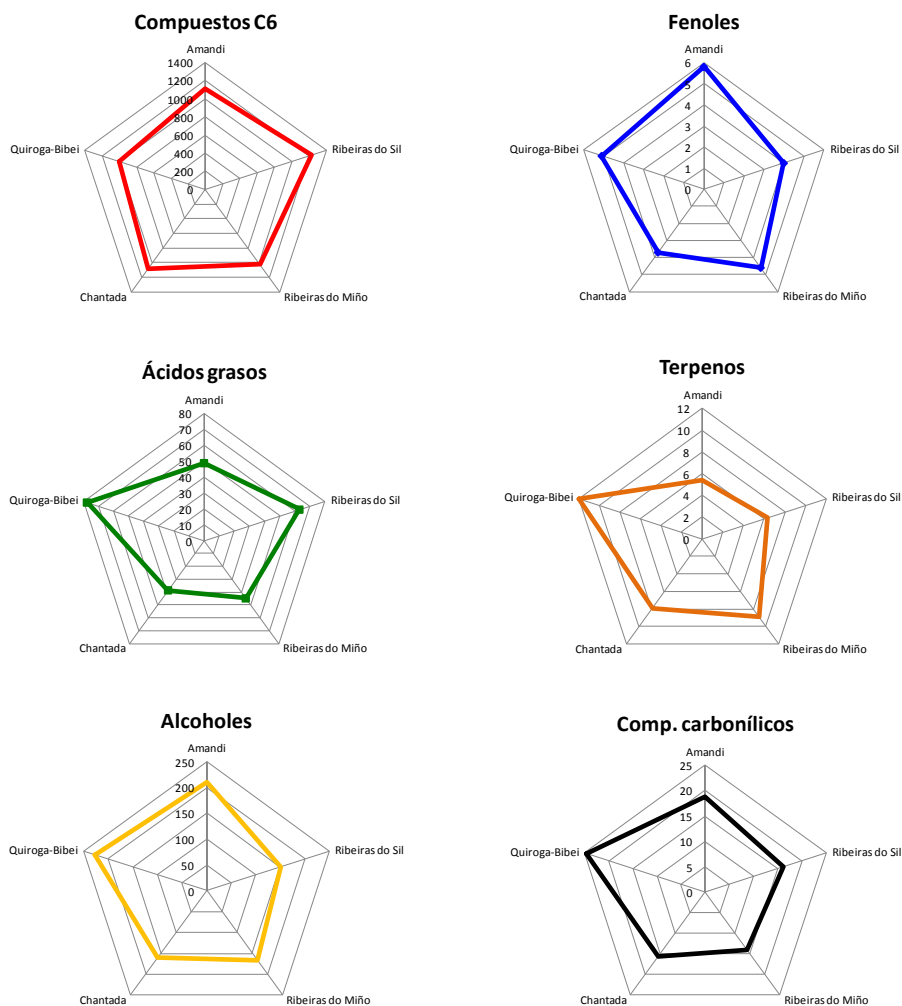


Figura 99. Perfil de las familias de compuestos aromáticos libres en la D.O. Ribeira Sacra.

Como se puede ver, para esta familia, y aunque existe una cierta similitud entre todas las subzonas, destaca ligeramente el contenido existente en la subzona Ribeiras do Sil (1.231,7 μg/L, como vimos en la Tabla 98). Los

compuestos C6 se caracterizan por proporcionar a los mostos y vinos notas de hoja verde o hierba cortada así como pequeños toques aromáticos de resina de árboles (Ferreira *y col.*, 2000).

Aunque la familia de los fenoles es muy común en vinos y menos en uvas, en ningún caso se puede desdeñar su presencia en este material vegetal, pues aunque se encuentran en concentraciones mucho más bajas que en los vinos a que dan lugar, también forman parte de los compuestos aromáticos varietales. Como se puede ver en la Figura 99, el mayor contenido para esta familia se obtuvo en la subzona de Amandi con una concentración de 5,8 µg/L, seguido de la subzona de Quiroga-Bibeí, Ribeiras do Miño, Ribeiras do Sil y Chantada con 5,1, 4,6, 4 y 3,7 µg/L de concentración, respectivamente. Desde el punto de vista de su aportación a los vinos, los fenoles son compuestos con notas aromáticas dulces o aromas de tinta china, cuero, farmacia o cítricos; en nuestro caso, la vanillina es el único representante de esta familia de compuestos que aparece en su forma libre entre todos los compuestos aromáticos identificados, un compuesto que se sabe aporta al mosto notas de vainilla (Ferreira *y col.*, 2000).

Por su parte, los ácidos grasos son compuestos que se vienen caracterizando por presentar notas aromáticas fuertes, que recuerdan a los aromas que desprenden muchos quesos o las frutas tropicales maduras, que en ocasiones pueden identificarse incluso como notas de sudor, que si bien en exceso pueden suponer un defecto, pueden resultar agradables cuando están en bajas concentraciones (Versini *y col.*, 2010). La subzona donde existe mayor concentración de estos compuestos es la de Quiroga-Bibeí con 77,6 µg/L, seguida de Ribeiras do Sil, Amandi, Ribeiras do Miño y Chantada con concentraciones de 63,2, 48,8, 44,8 y 38,5 µg/L, respectivamente.

Según Marais (1994), los terpenos están considerados como un factor de calidad debido a su contribución en el aroma varietal, pudiéndose utilizar como marcadores en la identificación de las variedades, a las que otorga –y a sus vinos– matices frutales y florales. Como podemos ver en el gráfico la subzona de Quiroga-Bibeí destaca considerablemente por su concentración terpénica (12,0 µg/L), seguida de Ribeiras do Miño, Chantada, Ribeiras do Sil y Amandi con 8,9, 7,9, 6,34 y 5,4 µg/L, respectivamente. Como veremos más

adelante, los contenidos en terpenos libres son muy escasos si los comparamos con aquellos existentes como formas ligadas.

Los Alcoholes son los segundos compuestos más abundantes en los mostos de *Mencía*, después de la familia de compuestos C6. Proporcionan una gran variedad de matices aromáticos que se definen como notas frescas, dulces, hierba, whisky, malta, quemado, fruta, setas, tierra, hongos, plástico, entre otras (Latrasse, 1991; López y col., 1999). La subzona de Quiroga-Bibeí y la de Amandi son las que mayor concentración de estos compuestos presentan con 227,4 y 210,3 $\mu\text{g/L}$, respectivamente, siendo las otras tres subzonas muy similares entre sí en cuanto a este carácter con 166 $\mu\text{g/L}$ (Ribeiras do Miño); 160,4 $\mu\text{g/L}$ (Chantada) y 150,7 $\mu\text{g/L}$ (Ribeiras do Sil).

Los compuestos carbonílicos presentan notas muy dulces como la miel, chocolate, coco, mantequilla, pan tostado o incluso almendra. En el gráfico destaca notablemente la subzona de Quiroga-Bibeí con 24,6 $\mu\text{g/L}$, seguida por Amandi con 18,7 $\mu\text{g/L}$ y el resto de subzonas, que una vez más, presentan una concentración parecida, con 18,7; 16,1; 15,7 y 14 $\mu\text{g/L}$ respectivamente en Ribeiras do Sil, Chantada y Ribeiras do Miño.

De igual forma, y para presentar los perfiles aromáticos de cada subzona, hemos realizado los gráficos que presentamos en la Figura 100. Dada la enorme diferencia existente entre los contenidos totales para unas familias y otras (véase Tabla 98, página 250), a la hora de representarlas conjuntamente en cada uno de los diagramas elaborados –y con el único objetivo de situar todos los valores dentro de la misma escala– hemos dividido los valores más altos por un factor (10 o 100 según la familia de que se trate) lo que facilita la observación y comparación de los perfiles aromáticos de cada subzona.

Como se puede observar, dentro de la lógica uniformidad que aporta el cultivar, existen ciertas diferencias entre las distintas subzonas, más evidentes quizás en el caso de las subzonas de Quiroga-Bibeí y Ribeiras do Sil, diferencias que ponen en evidencia el efecto del *terroir* sobre la composición aromática de los mostos de la Ribeira Sacra.

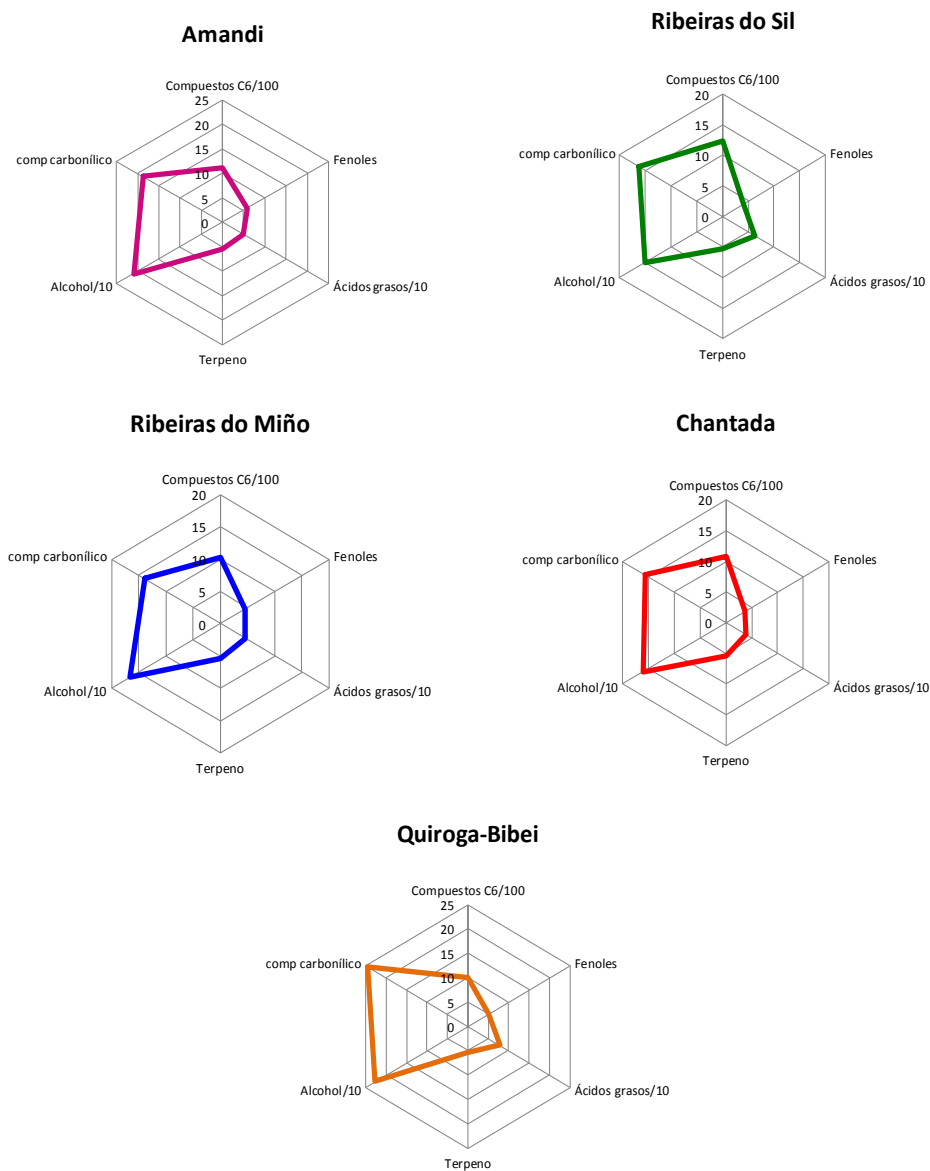


Figura 100. Perfil de la fracción aromática libres de las subzonas de la D.O. Ribeira Sacra.

Para finalizar con el estudio de los compuestos de la fracción aromática libre presentamos los resultados del análisis de componentes principales (ACP) que hemos elaborado con los compuestos para los cuales la subzona ha presentado diferencias significativas (Figura 101). Como se puede ver, el plano definido por los dos primeros componentes principales acumula el 72,74 % de

la variabilidad. El primer componente principal (F1) acumuló el 38,96 % de la variabilidad y se caracterizó por tener en la parte positiva del eje 2-metil y 3-metil-1-butanol (3), 1-hexanol (4), *E*-3-hexenol (5), feniletanol (8) y vanillina (9). El segundo componente principal (F2) acumuló el 33,78 % restante de la variabilidad, y se caracterizó por tener en su parte positiva hexanal (1) y *Z*-3-hexenol (6), y en su parte negativa, 1-butanol (2).

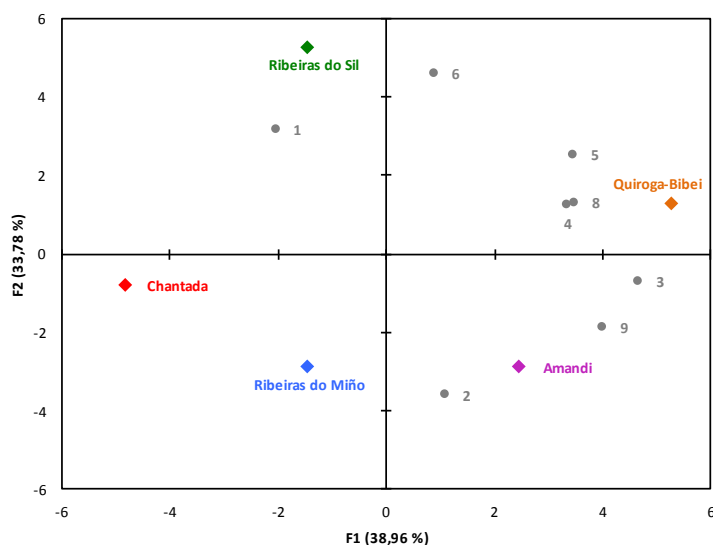


Figura 101. Análisis de componentes principales (ACP) para los compuestos aromáticos libres.

Este análisis permite corroborar que las cinco subzonas se pueden distinguir en función de los compuestos aromáticos de la fracción libre. Los mostos procedentes de la subzona Ribeiras do Sil se caracterizaron por la presencia relevante de hexanal (1) y *Z*-3-hexenol (6), que aportan notas a caramelo y herbáceas, respectivamente. Los procedentes de Quiroga-Bibei, presentan como compuestos más importantes el 1-hexanol (4), el *E*-3-hexenol (5) y el *Z*-3-hexenol (6), todos ellos con notas herbáceas, mientras que en el caso de los mostos de Amandi destacan el 1-butanol (2) y la vanillina (9), que aportan notas a hierba recién cortada y a vainilla.

FRACCIÓN AROMÁTICA LIGADA

En la Figura 102 mostramos un cromatograma tipo de la fracción ligada de los compuestos aromáticos identificados en las muestras estudiadas de *Mencia*, obtenido mediante cromatografía de gases masas.

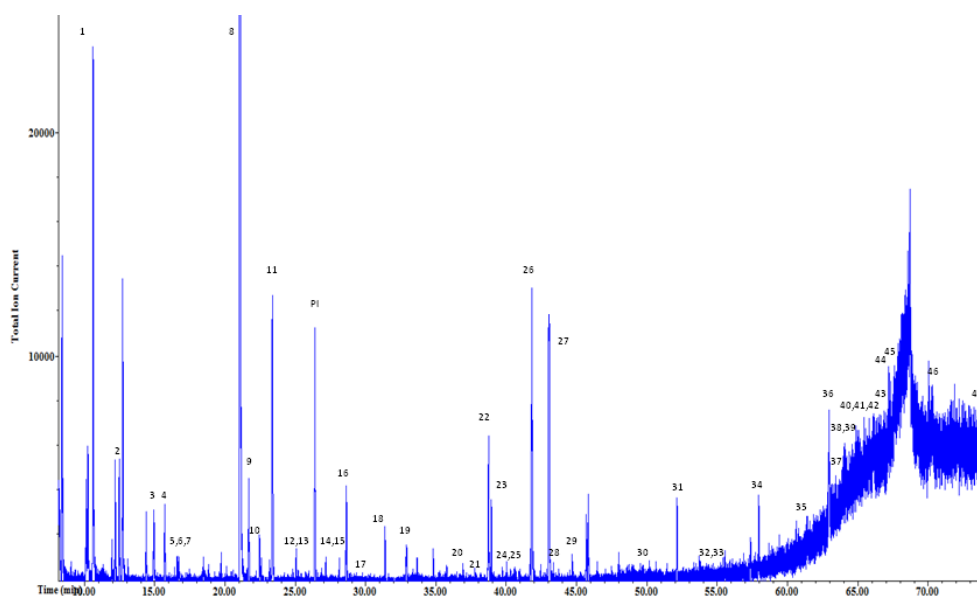


Figura 102. Cromatograma de aromas ligados presentes en la cv. *Mencia* obtenido por GC-Masas

En la Tabla 108 presentamos los 47 compuestos aromáticos de la fracción ligada identificados en los mostos de *Mencia*; para cada uno de ellos aportamos el tiempo de retención cromatográfico, la masa molecular, la familia de compuestos aromáticos a la que pertenece y el descriptor que lo define. En el Anexo IV se muestran sus espectros de masas.

De acuerdo con Strauss y col. (1986b) y Cabaroğlu y col. (2002), la mayor o menor presencia de compuestos aromáticos ligados en un mosto, es una característica de su calidad aromática, pues si bien es cierto que no contribuye directamente al aroma, es una fuente de compuestos aromáticos. En efecto, durante el proceso de vinificación y mediante hidrólisis ácidas y/o enzimáticas de estos compuestos, se produce la liberación de compuestos aromáticos libres, potenciándose el aroma final del vino.

Tabla 108. Compuestos aromáticos ligados identificados en los mostos de *Mencia*.

pico	Tr	Compuestos ligados	m/z	familia	descriptor
1	10,78	Hexanal	39:44+55:57	C6	verde, graso
2	12,42	1-butanol	56+41:43	Alcohol	hierba recién cortada
3	15,08	3-metilbutanol	55+41:43+70, 55:57+41+70	Alcohol	whisky, malta, quemado
4	15,83	E-2-hexenal	39:44+55+69+83+98	C6	hoja verde
5	16,31	Etil hexanoato	88+99:101+39:45+60	Ester	manzana verde, afrutado
6	16,62	3-metil-3-butenol+... ¹	41+56+68+86 / 41:43+55+70	Alcohol	frutal
7	16,71	2-heptanol+... ²	45 / 71+39:43+53	Alcohol	fresco, hierba, limón/ frutal, lavanda plástico
8	21,21	1-hexanol	39:43+55:56+69+84	C6	resina, floral
9	21,7	E-3-hexenol	41+67+82+55	C6	hierba cortada
10	22,61	Z-3-hexenol	41+67+82+55	C6	hierba cortada
11	23,49	E-2-hexenol	57+41+67+82	C6	hierba cortada
12	24,13	Z-2-hexenol	57+41+67+82	C6	hierba cortada
13	25,21	1-octen-3-ol	57	Alcohol	setas, tierra, hongos
14	26,9	2-etil-1-hexanol	57+39:43	Alcohol	aceitoso, cítrico, dulce, fresco
15	25,82	Ó. furánico linalool cis	59+93+94+68	Terpeno	terroso, dulce, floral
16	28,73	Benzaldehído	105+106+77	C. carbonílico	almendra
17	29,41	Linalol	71+41+43+93+121	Terpeno	floral, lavanda
18	29,54	1-octanol	55:57+41:43+69:70	Alcohol	cítrico, aceitoso
19	33,5	Feniletanal	91+120	C. carbonílico	miel, dulce, chocolate, coco
20	37,2	Ó. piránico linalol trans	68+59+94	Terpeno	madera
21	37,87	Ó. piránico linalool cis	68+59+94	Terpeno	cítrico, verde
22	39	Nerol	69+41+93	Terpeno	rosa, lima
23	40,7	Geraniol	69+41	Terpeno	rosa, geranio
24	41,5	Ácido hexanoico	60+73+87	Ácido graso	sudor
25	41,7	Guaiacol	109+124+81	Fenol	humo, dulce, medicinal
26	41,97	Alcohol benzílico	79+107+108	Alcohol	almendra
27	43,17	2-feniletanol	91+92+122	Alcohol	miel, rosas, lilas
28	43,65	Diendiol I	82+71+43+67	Terpeno	nd
29	45,1	Ácido E-2-hexenoico	73+99+68+55+114	Ácido graso	nd
30	50,02	Diendiol II	67+71+43+82	Terpeno	nd
31	52,45	Vinilguaiacol	135+150+107+77	Fenol	curri, clavo
32	54,45	E-8-hidroxilinalool	43+71+67	Terpeno	nd
33	55,5	Z-8-hidroxilinalool	43+71+67	Terpeno	nd
34	58	Ácido geránico	69+41+100	Terpeno	cítrico, limón
35	61,39	3-hidroxi-β-damascona	69+121+175+193+208	C13-norisopr	ciruelas pasas, floral, miel, tabaco
36	62,95	Vanillina	151+152	Fenol	vainilla
37	63,56	Metilvanillato	151+182+123	Fenol	vainilla, picante
38	64,07	3-oxo-α-fá-ionol	108+152	C13-norisopr	especies
39	64,17	Acetovanillona	151+166+123	fenol	vainilla dulce
40	64,65	3-hidroxi-7,8-dihidro-β-ionol	121+105+161	C13-norisopr	nd
41	65,2	4-oxo-7,8-dihidro-β-ionol	109+137+152	C13-norisopr	nd
42	66,1	3-oxo-7,8-dihidro-α-ionol	135+57+71+108	C13-norisopr	nd
43	66,83	3-hidroxi-7,8-dehidro-β-ionol	43+208+193+175	C13-norisopr	nd
44	67,29	3,4-dimetoxifenol	154+139+111	Fenol	nd
45	68,14	Zingerona	137+194	Fenol	dulce de jengibre
46	70,73	Ácido hexadecanoico	43+73+60+57+129+256	Ácidos grasos	nd
47	74,1	2,5-dihidrobenczoato de metilo	136+168+108	Fenol	nd

Ribéreau-Gayon y col., 1998; López y col., 1999; Zoecklein y col., 1994; De Rosa y Castager, 1994; Peynaud, 1993; Latrasse, 1991; Versini, 2003; Guth, 1997; Ferreira, 2000. Tr: tiempo de retención. 1: 3-metil-1-butenol + 1-pentanol; 2: 2-heptanol + 3-metil-2-butenol + Z-2-pentenol. Nd: no disponible.

Al igual que hemos hecho para la fracción aromática libre, a partir de las áreas cromatográficas obtenidas para cada compuesto y utilizando como patrón interno el 4-nonanol, se calculó la concentración de cada uno de ellos. En la Tabla 109 se muestra la concentración media obtenida para cada uno de los compuestos ligados identificados durante las cuatro campañas estudiadas, junto a los resultados del análisis estadístico (ANOVA) y la significación obtenida para los parámetros climáticos considerados: año (A), subzona (S), exposición (E), altitud (AL) y temperatura (T) y para la relación de interacción entre la subzona y el año (SxA).

De la observación de la tabla, se puede deducir que el año es –como viene ocurriendo para el resto de compuestos bioquímicos analizados– el factor que mayor influencia ejerce sobre los compuestos aromáticos ligados. Sin embargo los porcentajes de significación son inferiores a los obtenidos en el caso de los compuestos aromáticos libres. Así, para el 48,9 % de los compuestos identificados en la fracción aromática ligada, el factor año ha mostrado significación, siendo esta muy alta ($p < 0.001$) para veinte de ellos (hexanal, 3-metilbutanol, etil hexanoato, 3-metil-3-butenol+1-pentanol, Z-2-pentenol+3-metil-2 butenol, 1-hexanol, Z-3-hexenol, E-2-hexenol, Z-2-hexenol, E-2-hexenol, 1-octen-3-ol, benzaldehído, óxido piránico del Linalol *cis* y *trans*, Geraniol, 2-feniletanol, E-8-hidroxilinalol, vainillina, metilvanillato, 3-oxo- α -ionol y ácido hexadecanoico. Para el 1-butanol y el E-2-hexenal la significación obtenida por el factor año ha sido alta ($p < 0.01$) y media ($p < 0.05$) para el 3-oxo- α -ionol. Cabe destacar que el factor subzona presenta significación para el 18,6 % de los compuestos, un porcentaje más bajo que el encontrado para la fracción libre, y mucho más bajo que el existente para los compuestos de naturaleza fenólica. De este porcentaje, solo para el E-3-hexenol se da una significación muy alta, siendo alta para el Z-3-hexenol, el 2-feniletanol y el ácido geránico y media para el resto de compuestos (3-metilbutanol, E-2-hexenal, E-2-hexenol y 1-octanol). En el caso de la exposición solo existe una significación alta para dos compuestos de la familia de los C13-norisoprenoides, el 3-hidroxi-7,8-dihidro- β -ionol y el 3-oxo-7,8-dihidro- α -ionol, y una significación media para el 2-feniletanol, el 3-oxo- α -ionol, el 4-oxo-7,8-dihidro- β -ionol y el 3,4-dimetoxifenol.

Tabla 109. Concentración media (µg/L) de los 47 compuestos aromáticos ligados identificados en los mostos de *Mencia* y ANOVA de los factores ambientales estudiados.

ligados	Amandi		R. do Sil		R. do Miño		Chantada		Q-Bibei		Significación					
	media	SD	media	SD	media	SD	media	SD	media	SD	A	S	E	AL	T	SxA
1 Hexanal	7,25	2,56	12,45	9,36	8,54	4,10	12,08	6,32	10,32	5,25	***	ns	ns	ns	ns	**
2 1-butanol	3,60	2,52	4,19	3,96	2,64	1,12	4,71	2,91	3,74	2,09	**	ns	ns	ns	ns	ns
3 3-metilbutanol	9,59 a	6,20	10,45 a	6,54	4,15 c	2,10	7,87 b	5,30	6,94 b	4,10	***	*	ns	ns	ns	**
4 <i>r</i> -2-hexenal	3,88 b	2,39	6,68 a	2,10	3,00 b	2,25	4,94 b	2,10	4,01 b	2,43	**	*	ns	ns	ns	ns
5 Etil hexanoato	2,44	1,06	1,82	0,69	2,35	1,60	4,78	2,36	2,09	1,02	***	ns	ns	ns	ns	ns
6 3-metil-3-butenol+... ¹	2,42	1,12	2,53	1,95	1,94	1,00	2,72	1,41	2,36	1,10	***	ns	ns	ns	ns	ns
7 2-heptanol+... ²	2,62	1,23	3,01	1,87	2,13	1,14	3,83	1,13	1,84	1,00	***	ns	ns	*	ns	ns
8 1-hexanol	16,48	3,54	20,19	10,53	16,88	6,59	20,00	26,53	19,26	6,36	***	ns	ns	ns	*	ns
9 <i>r</i> -3-hexenol	164,11 a	96,23	50,05 b	18,66	48,88 b	17,23	78,18 b	31,12	42,01 b	21,12	***	***	ns	ns	**	***
10 <i>c</i> -3-hexenol	5,79 b	2,65	5,62 b	2,36	5,10 b	1,90	13,32 a	11,20	5,30 b	2,36	***	**	ns	ns	ns	ns
11 <i>r</i> -2-hexenol	10,55 a	3,54	8,74 b	4,11	5,79 b	2,87	11,10 a	6,58	5,91 b	4,92	***	*	ns	*	ns	ns
12 <i>c</i> -2-hexenol	12,98	5,21	21,74	6,80	14,62	6,33	40,66	29,23	18,19	9,95	ns	ns	ns	ns	ns	ns
13 1-octen-3-ol	5,63	4,32	5,51	1,31	2,01	1,56	2,19	1,20	4,30	2,12	***	ns	ns	ns	ns	ns
14 2-etil-1-hexanol	0,26	0,17	0,14	0,09	0,17	0,11	0,24	0,10	0,30	0,20	ns	ns	ns	ns	ns	ns
15 Ó. furánico linalool c	0,51	0,25	nd		nd		nd		nd		ns	ns	ns	ns	ns	ns
16 Benzaldehído	1,25	0,89	1,28	1,11	1,08	0,56	1,33	1,00	1,61	0,98	***	ns	ns	ns	ns	ns
17 Linalol	0,35	0,21	0,38	0,27	0,24	0,08	0,27	0,14	0,32	0,17	ns	ns	ns	ns	ns	ns
18 1-octanol	0,63 b	0,26	0,89 a	0,52	0,50 b	0,35	0,60 b	0,25	0,84 a	0,32	ns	*	ns	ns	ns	ns
19 Feniletanol	1,42	0,37	1,71	0,33	1,09	0,89	1,10	0,21	1,41	0,95	ns	ns	ns	ns	ns	ns
20 Ó. piránico linalol r	5,35	1,78	11,93	10,10	8,51	2,80	10,40	6,32	7,89	3,10	***	ns	ns	ns	ns	ns
21 Ó. piránico linalool c	0,38	0,13	nd		nd		nd		nd		ns	ns	ns	ns	ns	ns
22 Nerol	0,84	0,10	0,74	0,01	0,81	0,12	1,17	0,51	0,78	0,13	ns	ns	ns	ns	ns	ns
23 Geraniol	3,01	1,02	4,26	1,12	3,14	1,11	4,72	2,71	3,59	2,00	***	ns	ns	ns	ns	ns
24 Ácido hexanoico	3,70	2,21	3,05	1,69	3,13	2,56	3,79	1,84	2,73	1,54	***	ns	ns	ns	ns	ns
25 Guaiacol	2,04	1,63	1,88	0,96	1,90	0,96	2,14	1,40	2,44	1,08	ns	ns	ns	ns	ns	ns
26 Alcohol benzílico	222,69	35,24	162,2	69,24	177,17	50,36	173,7	86,21	171,1	99,10	***	ns	ns	ns	ns	ns
27 2-feniletanol	35,08 b	14,12	80,77 a	36,33	25,12 b	10,12	47,15 b	20,65	31,50 b	15,21	***	**	*	*	ns	***
28 3,7-dimetil-1,5-octadieno-3,7-diol	nd		0,42	0,02	nd		0,62	0,30	nd		ns	ns	ns	ns	ns	ns
29 Ácido <i>r</i> -2-hexenoico	2,71	1,01	5,92	3,77	3,04	1,33	3,89	2,33	6,74	2,40	ns	ns	ns	ns	ns	ns
30 3,7-dimetil-1,7-octadieno-3,6-diol	nd		0,76	0,02	nd		nd		nd		ns	ns	ns	ns	ns	ns
31 Vinilguaicol	12,23	6,35	12,56	10,91	9,09	2,36	17,73	11,04	8,70	3,10	ns	ns	ns	ns	ns	ns
32 <i>r</i> -8-hidroxi-linalool	13,25	5,21	10,82	7,36	10,86	5,97	17,84	12,20	7,93	2,23	ns	ns	ns	ns	ns	ns
33 <i>c</i> -8-hidroxi-linalool	22,14	11,30	16,10	11,24	19,35	8,65	27,23	16,35	21,20	13,23	***	ns	ns	ns	ns	ns
34 Ácido geránico	3,03 b	0,83	6,08 a	3,96	6,78 a	2,10	4,95 b	0,95	2,69 b	1,05	ns	**	ns	ns	ns	ns
35 3-hidroxi-β-damascona	7,23	2,23	6,41	2,94	5,83	2,88	6,52	3,88	4,90	1,90	ns	ns	ns	ns	ns	ns
36 Vanilina	10,91	5,96	20,10	12,12	18,24	10,21	27,16	16,54	19,54	6,25	***	ns	ns	ns	ns	ns
37 Metilvanilato	7,86	3,21	13,38	9,86	13,04	6,36	22,77	11,98	8,78	4,12	***	ns	ns	ns	ns	ns
38 3-oxo-alfa-ionol	16,80	9,13	24,80	12,36	18,76	12,32	31,98	8,29	15,73	7,40	*	ns	*	*	*	ns
39 Acetovanilona	4,79	2,88	5,42	1,86	5,31	3,76	8,05	2,99	4,81	1,66	ns	ns	ns	ns	ns	ns
40 3-hidroxi-7,8-dihidro-β-ionol	6,29	3,72	6,99	3,89	7,24	1,36	9,31	4,98	4,40	2,32	ns	ns	**	ns	ns	ns
41 4-oxo-7,8-dihidro-β-ionol	8,49	2,45	7,57	0,33	nd		7,22	3,42	6,86	2,77	ns	ns	*	ns	ns	ns
42 3-oxo-7,8-dihidro-α-ionol	19,04	6,32	22,67	6,96	11,08	4,87	22,44	7,47	18,89	7,83	ns	ns	**	ns	ns	ns
43 3-hidroxi-7,8-dehidro-β-ionol	4,51	1,07	6,88	3,92	nd		8,59	3,40	5,53	2,18	ns	ns	ns	ns	ns	ns
44 3,4-dimetoxifenol	8,48	2,07	14,06	8,62	nd		10,13	4,95	5,11	1,70	ns	ns	*	ns	ns	ns
45 Zingerona	26,56	11,22	16,27	9,78	13,08	7,75	14,80	3,00	17,40	8,16	ns	ns	ns	ns	ns	ns
46 Ácido hexadecanoico	32,73	13,25	36,96	16,66	26,05	19,46	32,70	12,12	28,61	12,78	***	ns	ns	ns	ns	**
47 2,5-dihidrobenczoato de metilo	35,01	16,88	32,69	5,87	8,83	2,52	12,23	0,15	25,32	11,92	ns	ns	ns	Ns	ns	ns
Compuestos C6	221,04 a	16,58	125,47 b	22,3	102,82 b	18,31	180,28 a	19,14	105,01 b	14,81	***	**	ns	*	*	*
Fenoles	107,88	6,27	116,35	5,14	69,48	4,11	115,01	7,15	92,09	6,24	ns	ns	ns	ns	ns	ns
Ácidos grasos	39,14	5,39	45,92	6,11	32,23	3,14	40,38	6,54	38,08	5,23	*	ns	ns	ns	ns	ns
Terpenos	38,42	2,31	51,49	6,77	49,69	4,12	67,20	5,73	44,41	4,32	ns	ns	ns	ns	ns	ns
Alcoholes	282,26 b	7,24	269,76 a	11,55	215,85 b	9,62	243,01 a	7,10	222,94 ab	6,21	**	*	*	ns	ns	*
C13-Norisopren	62,36	4,15	75,33	5,52	42,91	6,51	86,06	4,88	56,31	6,11	ns	ns	*	*	ns	ns
C. carbonílico	2,67	0,50	2,99	0,71	2,16	0,33	2,43	0,84	3,02	0,21	ns	ns	ns	ns	ns	ns
Esteres	2,43	0,62	1,82	0,42	2,35	0,41	4,78	0,21	2,09	0,38	ns	ns	ns	ns	ns	ns
TOTAL	766,9 a	296,0	689,1 a	324,4	517,47 b	211,7	739,1 a	375,1	563,9 b	281,6	***	*	ns	ns	ns	*

Valores con letras diferentes (a-c) dentro de una misma fila son significativamente diferentes o iguales de acuerdo con el test Fisher LSD ($P < 0.05$). Los asteriscos *, **, *** indican el grado de significación $P < 0.05$, $P < 0.01$, $P < 0.001$ respectivamente; ns indica que no existe diferencias significativas. 1: 3-metil-3-butenol + 1-pentanol; 2: 2-heptanol + 3-metil-2-butenol + Z-2-pentenol.

Cuando examinamos el factor altitud, vemos que solo muestra significación para cinco compuestos aromáticos ligados, siendo alta para el *E*-3-hexenol y media para el 2-heptanol+3metil-2-butenol+*Z*-2-pentenol, el *E*-2 hexenol, el 2-feniletanol y el 3-oxo- α -ionol. El factor temperatura ha sido el que menos significación ha mostrado, siendo ésta positiva para tan solo tres compuestos (alta para el *E*-3-hexenol y media para el 1 hexanol y el 3-oxo- α -ionol). En la tabla se puede observar que para 18 de los 47 compuestos ningún factor ha mostrado diferencias significativas lo que nos indica que no se han visto afectados por estos factores ambientales, mientras que para el resto, se ha manifestado una influencia del *terroir* en mayor o menor medida. Por lo que hace a la interacción subzona por año (SxA), y a diferencia de lo que ocurría para la fracción libre aromática, la significación es mucho menor. Tan solo para el *E*-3-hexenol y el 2-feniletanol la significación ha sido muy alta y alta para el hexanal, el 3-metilbutanol y el ácido hexadecanoico.

Consideraremos ahora los resultados obtenidos tras el análisis estadístico (ANOVA) cuando analizamos los resultados agrupando los compuestos por familias. Vemos así que para la familia de compuestos C6 es para la que más significación se obtiene, siendo esta positiva con los factores año (muy alta), subzona (alta), altitud (media) y temperatura (media). En el caso de los alcoholes, los factores año, subzona y exposición muestran significación, que fue alta en el caso del primer factor y media para los otros dos parámetros. Los C13-norisoprenoides se ven influenciados por la exposición y la altitud con una significación del 95 % (media). Por otro lado, solo el factor año obtuvo significación para los ácidos grasos. Las otras familias de compuestos aromáticos libres se han mostrado estables con todos estos factores. En cuanto a la interacción SxA solo ha presentado una significación positiva para los compuestos C6 y para los alcoholes.

Si consideramos ahora el total de los compuestos aromáticos ligados, vemos que solo los factores año y subzona muestran significación, siendo esta muy alta en el caso del año y media para la subzona. La interacción SxA también ha presentado una significación del 95 % para el contenido total de la fracción aromática ligada. Por lo que se refiere a la concentración media obtenida en cada una de las subzonas estudiadas, podemos decir que Amandi,

con un total de 766,9 µg/L, es la que presenta el mayor valor de aromas ligados, seguida de Chantada, Ribeiras do Sil, Quiroga-Bibei y Ribeiras do Miño, con unos valores de 739,1, 689,1, 563,9 y 517,5 µg/L, respectivamente.

En esta misma tabla (Tabla 109) mostramos, tal y como venimos haciendo a lo largo del apartado resultados y discusión, la comparación de medias entre aquellos compuestos que han obtenido significación con el factor subzona. La comparación de medias para el resto de factores (año, exposición, altitud y temperatura) se mostrará en el lugar adecuado a lo largo del texto.

Como quiera que el año y la subzona siguen siendo los factores que mayor influencia ejercen sobre estos compuestos, pasaremos a analizar los parámetros ambientales Pe, Te, TM, AT, e IF para tratar de esclarecer en que grado cada uno de ellos ejerce influencia sobre la concentración de esta fracción aromática ligada.

Según indican Jackson y Lombard (1993), Ojeda *y col.* (2002), Possingham (2002) y Dalla Marta *y col.* (2010), un estrés hídrico en la época de floración y vendimia puede contribuir al desarrollo equilibrado de la baya y a una mejora de sus componentes bioquímicos, de lo que se infiere que un exceso de lluvia debe tener un efecto negativo para la acumulación de compuestos aromáticos y fenólicos. Con esta perspectiva, vamos a analizar nuestros resultados en función de los datos de precipitación efectiva (Pe), tratando de establecer una relación entre este parámetro y la concentración de compuestos aromáticos ligados (Tabla 110 y Figura 103). Observamos en primer lugar, que cuando se analizan los datos en función de las campañas, se puede concluir que para los años 2009, 2010 y 2011 se cumple la hipótesis de partida; en efecto, tanto en el año 2009 como en el 2011, es en Amandi donde se obtiene la mayor concentración para esta fracción aromática ligada, y es precisamente esta la subzona en la que se ha registrado la menor Pe en cada uno de estos años; así mismo, en el año 2010 –y en este caso en la subzona de Ribeiras do Miño– se da la menor de las concentraciones con la mayor Pe registrada para ese año en la Ribeira Sacra. Y si bien es cierto, que no se cumple esta relación para el año 2012, en la que la mayor concentración de compuestos aromáticos ligados se obtiene en la subzona de Ribeiras do Sil en la que se dio también la mayor de las Pe registradas en ese año, no debemos

olvidar que –por lo que a la precipitación anual se refiere- se trata de un año atípico en el que las plantas pudieron sufrir déficit hídrico al inicio de la brotación, tal y como se ha explicado en el apartado correspondiente.

Tabla 110. Concentración de compuestos aromáticos ligados ($\mu\text{g/L}$) y precipitación efectiva (Pe mm) de cada subzona y año.

Subzona		2009	2010	2011	2012	Promedio
Amandi	Pe (mm)	222	314	194	252	245
	$\mu\text{g/L}$	599,9	698,9	785,9	981,3	766,5
R. do Sil	Pe (mm)	226	329	221	369	286
	$\mu\text{g/L}$	458,3	759,0	418,0	1024,1	664,9
R. do Miño	Pe (mm)	284	368	279	354	322
	$\mu\text{g/L}$	257,2	329,8	599,9	882,6	517,4
Chantada	Pe (mm)	307	287	226	285	276
	$\mu\text{g/L}$	233,3	360,1	661,0	840,8	523,8
Q-Bibei	Pe (mm)	329	221	218	336	276
	$\mu\text{g/L}$	297,7	651,6	353,4	732,9	508,9

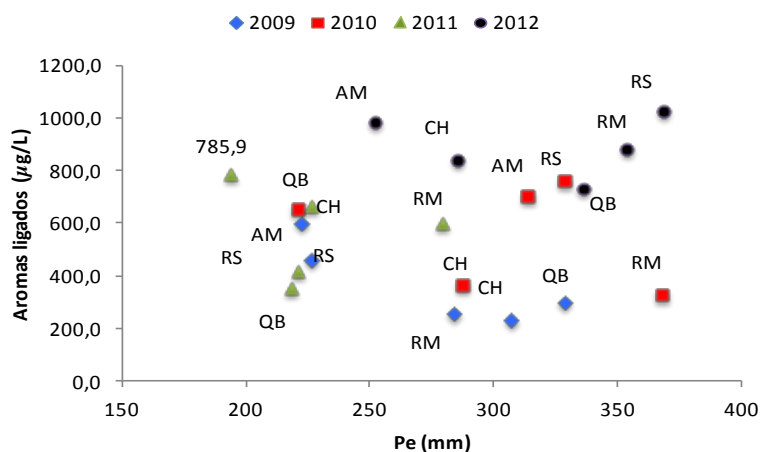


Figura 103. Relación entre la precipitación efectiva (Pe) y la concentración de compuestos aromáticos ligados ($\mu\text{g/L}$) en los años 2009-2012.

Cuando analizamos los resultados en función de las subzonas, podemos observar que en las de Amandi, Ribeiras do Sil y Quiroga-Bibei, los mayores contenidos se dan con las mayores Pe, pero siempre en el año 2012, una situación para la que –como hemos dicho- solo encontramos explicación en lo atípico que resultó este año en lo que a precipitación se refiere. Por su

parte, en la subzona de Chantada, si se cumple la hipótesis de que con una P_e elevada se obtienen las menores concentraciones de compuestos aromáticos ligados.

Pasaremos ahora a analizar los datos presentados en la Tabla 111 y en la Figura 104, que muestran los resultados obtenidos para la relación entre la T_e y el contenido de la fracción aromática ligada.

Tabla 111. Concentración de aromas ligados ($\mu\text{g/L}$) y temperatura efectiva media (T_e) de cada subzona y año.

Subzona		2009	2010	2011	2012	Promedio
Amandi	Te (°C)	17,9	18,0	18,8	17,9	18,2
	$\mu\text{g/L}$	599,9	698,9	785,9	981,3	766,5
R. do Sil	Te (°C)	17,2	17,3	17,5	17,3	17,3
	$\mu\text{g/L}$	458,3	759,0	418,0	1024,1	664,9
R. do Miño	Te (°C)	17,0	17,2	17,9	16,8	17,2
	$\mu\text{g/L}$	257,2	329,8	599,9	882,6	517,4
Chantada	Te (°C)	17,0	17,1	17,8	17,1	17,1
	$\mu\text{g/L}$	233,3	360,1	661,0	840,8	523,8
Q-Bibei	Te (°C)	17,7	17,3	18,6	17,6	17,8
	$\mu\text{g/L}$	297,7	651,6	353,4	732,9	508,9

De la observación de la tabla, y en lo que hace al comportamiento en las distintas campañas, podemos ver que en el año 2009 y 2011 –y también para los valores medios del período estudiado- las mayores concentraciones se dan con las mayores T_e que, en cualquier caso, nunca alcanzan los 19 °C. Además, en el 2009 y en el 2010 se puede observar también que con las menores T_e se dan las menores concentraciones para estos compuestos. No se observa, al menos aparentemente, ninguna relación T_e /contenido en aromas ligados para el año 2012.

Cuando se aborda el análisis de los datos desde la óptica de las subzonas, se puede ver que no se puede deducir la existencia de ningún tipo de relación entre los dos parámetros considerados.

Queda claro por tanto, que para la T_e –y al menos para nuestras muestras- el factor año parece ejercer una importante influencia, y debemos indicar, en cualquier caso, que los resultados observados para nuestras muestras en función de la campaña, coinciden con lo observado por Lee *y col.*

(2007), que encuentran una relación directa entre el aumento de la temperatura –que relacionan con la exposición solar- y el aumento en compuestos aromáticos y fenólicos. Y aunque otros autores, como Jackson y Lombard (1993) hablan de que con altas temperaturas disminuye la concentración aromática de las bayas, no hay que olvidar que están hablando de temperaturas medias superiores a los 20 °C, que no es el caso de los valores registrados para la Te en la Ribeira Sacra.

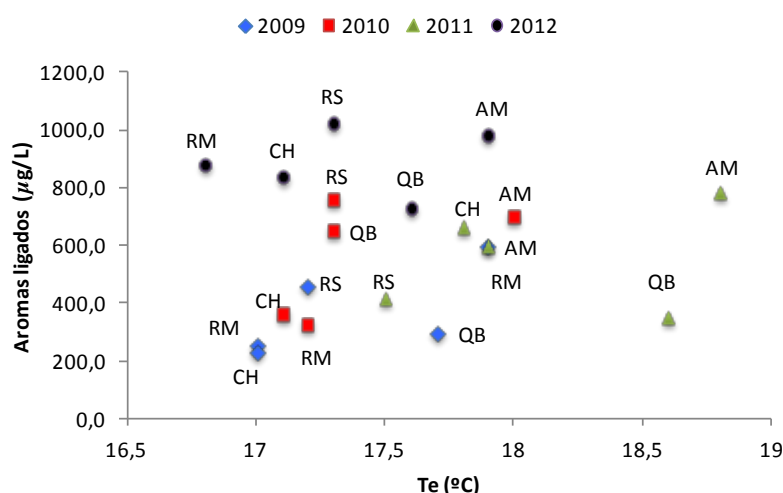


Figura 104. Relación entre la temperatura efectiva (Te) y la concentración de aromas ligados (µg/L) en los años 2009-2012.

En la Figura 104, en la que simplemente se muestran los datos de forma espacial con el objetivo de facilitar su comparación tanto por zonas como por campañas, se puede observar con mayor claridad la influencia que el año tiene en nuestros resultados. Y se puede observar también de forma más visual, que todos los valores de la temperatura durante el período vegetativo de la viña en las distintas subzonas objeto de estudio, se distribuyen entre los 15 y los 20 °C, el rango de temperatura considerado por muchos autores (Martínez de Toda, 2004) como el más favorable para una buena maduración y por debajo de los valores considerados por aquellos que relacionan altas temperaturas con disminución de la composición aromática.

Pasaremos ahora a presentar (Tabla 112) los datos que relacionan la concentración de compuestos aromáticos ligados obtenida para nuestras muestras con los de la TM, temperatura máxima media en el mes de septiembre.

Tabla 112. Concentración de compuestos aromáticos ligados ($\mu\text{g/L}$) y temperatura máxima media (TM) en el mes de septiembre para cada subzona y año.

Subzona		2009	2010	2011	2012	Promedio
Amandi	TM ($^{\circ}\text{C}$)	32,7	33,7	34,9	34,6	34,0
	$\mu\text{g/L}$	599,9	698,9	785,9	981,3	766,5
R. do Sil	TM ($^{\circ}\text{C}$)	27,1	31,3	33,1	32,8	31,1
	$\mu\text{g/L}$	458,3	759,0	418,0	1024,1	664,9
R. do Miño	TM ($^{\circ}\text{C}$)	27,7	31,3	32	29,4	30,1
	$\mu\text{g/L}$	257,2	329,8	599,9	882,6	517,4
Chantada	TM ($^{\circ}\text{C}$)	27,0	31,3	33,1	32,8	31,1
	$\mu\text{g/L}$	233,3	360,1	661,0	840,8	523,8
Q-Bibei	TM ($^{\circ}\text{C}$)	28,0	27,2	26,3	29,6	27,8
	$\mu\text{g/L}$	297,7	651,6	353,4	732,9	508,9

Observando los datos en función de los años vemos que tanto para el año 2009 como para el 2011 se da una relación entre estos dos parámetros en el sentido de que las mayores y las menores concentraciones de estos compuestos aromáticos coinciden, respectivamente, con la mayor y la menor TM observadas en esos años, situación que se repite también para los valores promediados para los cuatro años. Para los dos años restantes (2010 y 2012) no se ha encontrado ningún tipo de relación que pueda explicar el comportamiento de los aromas ligados en función de la TM.

Desde el punto de vista de las subzonas podemos decir que tanto en Amandi como en Ribeiras do Miño y en Chantada se obtienen las menores concentraciones con las menores TM, mientras que en Quiroga-Bibei con las mayores TM se obtienen las mayores concentraciones de compuestos aromáticos ligados. Para Ribeiras do Sil no existe ninguna relación aparente al respecto. No coinciden, por tanto, nuestros resultados con los de Reynolds y Wardle (1993), Belancic *y col.* (1997) y Sadras *y col.*, (2013) que afirman que las altas temperaturas en la fase de maduración hacen disminuir los niveles de

compuestos aromáticos en las uvas, aunque, una vez más debemos tener en cuenta no solo que las altas temperaturas de las que hablan estos autores no se dan en la Ribeira Sacra, sino también que la temperatura viene modificada por numerosos factores que, como la altitud y la pendiente, dulcifican el clima de este lugar.

Lo que sí es cierto, es que para el desarrollo del color y los aromas se requieren temperaturas elevadas por el día y frescas por la noche, que en cómputo garanticen la actividad diurna de los sistemas enzimáticos que dan lugar a la síntesis de estos compuestos (Crespy, 2010), y en la Ribeira Sacra, ambas características se producen notablemente provocando que las *Temperaturas medias* estén dentro del rango óptimo para el desarrollo de compuestos aromáticos y fenólicos (Gladstones, 1992).

En la figura 105 mostramos de forma gráfica los datos correspondientes a la Tabla 112, que dejan ver la existencia de una relación positiva moderada entre la *TM* y la concentración de aromas ligados.

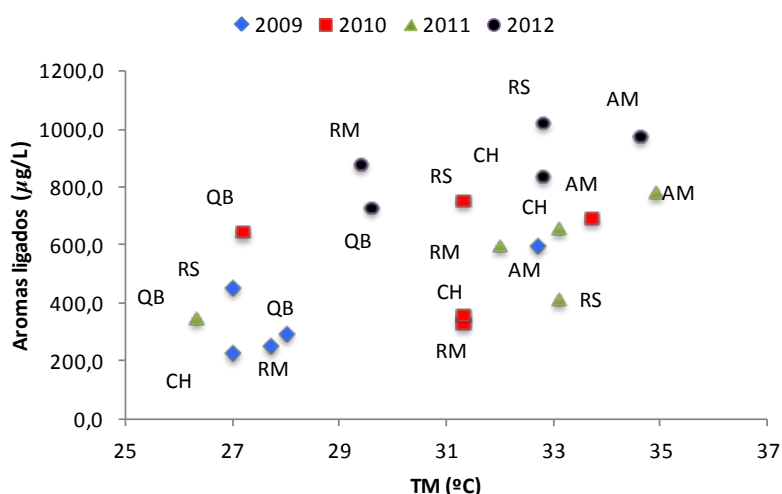


Figura 105. Relación entre la temperatura máxima media en el mes de septiembre (TM) y la concentración de aromas ligados (µg/L) en los años 2009-2012.

Para el caso de la amplitud térmica (AT), cuyos datos se presentan en la Tabla 113 tanto por años como por subzonas, se puede concluir que para los años 2009 y 2011 existe una relación con el contenido de aromas ligados, de

tal manera que la mayor concentración de aromas se da en las situaciones de mayor AT; además, en el 2009 se da también la situación contraria, es decir, los contenidos más bajos de compuestos aromáticos ligados se obtienen cuando la AT son mas bajas. Para los otros dos años no ha sido posible llegar a ninguna conclusión.

Tabla 113. Concentración de compuestos aromáticos ligados ($\mu\text{g/L}$) y amplitud térmica en el mes de septiembre (AT) para cada subzona y año.

Subzona		2009	2010	2011	2012	Promedio
AM	AT °C (max-min)	21,3 (32,7 - 11,5)	22,2 (33,7 - 11,5)	21,3 (34,9 - 13,5)	22,1 (34,6 - 12,5)	21,9
	$\mu\text{g/L}$	599,9	698,9	785,9	981,3	766,5
RS	AT °C (max-min)	15,6 (27,0 - 11,4)	20,4 (29,5 - 9,1)	18,2 (30,2 - 12,0)	19,4 (30,1 - 10,7)	19,3
	$\mu\text{g/L}$	458,3	759,0	418,0	1024,1	664,9
RM	AT °C (max-min)	15 (27,7 - 11,7)	20,2 (31,1 - 11,0)	19 (32,0 - 13,0)	18,2 (29,4 - 11,2)	19,1
	$\mu\text{g/L}$	257,2	329,8	599,9	882,6	517,4
CH	AT °C (max-min)	13,6 (25,6 - 12,0)	19,9 (29,7 - 9,9)	17,5 (30,1 - 12,6)	21,4 (33,0 - 11,6)	19,6
	$\mu\text{g/L}$	233,3	360,1	661,0	840,8	523,8
QB	AT °C (max-min)	17,2 (28,0 - 10,8)	16,2 (27,2 - 11,0)	18,5 (30,2 - 11,7)	18,9 (29,6 - 10,7)	17,9
	$\mu\text{g/L}$	297,7	651,6	353,4	732,9	508,9

Cuando se analizan los datos en función de las subzonas, se puede observar que para las de Amandi, Chantada y Quiroga-Bibei, se produce la misma situación que venimos de observar para los años 2009 y 2011, y así vemos como en estas subzonas las concentraciones más elevadas se obtienen con los mayores valores de AT, y que, así mismo, en la subzona de Ribeiras do Miño los menores contenidos se producen en aquellos años donde la AT ha sido menor. Estos datos y la correlación lineal encontrada (R^2 0,7893) para el factor AT y la fracción ligada de los compuestos aromáticos (datos presentados en el Anexo III), refuerzan la idea de que existe una relación directa entre la AT y el contenido de la fracción aromática ligada.

En cuanto a la Figura 106, en la que representamos gráficamente los datos comentados de los que se puede deducir la existencia de una cierta relación entre el aumento de la AT y el aumento de la concentración, se repite la situación -que viene siendo habitual- de que el factor año parece ejercer una influencia notable en la concentración de la fracción aromática ligada. Como

ya hemos dicho al discutir los resultados obtenidos para la fracción aromática libre, se viene afirmando (Crespy, 2010) que los efectos de la temperatura sobre la calidad de la uva vienen dados por la amplitud térmica diaria y que durante el período de maduración esta amplitud debe ser superior a los 10 °C, rango que en nuestro caso se supera ampliamente al estar comprendidos los valores obtenidos para este parámetro entre los 13 y los 23 °C en todas las subzonas y durante todas las campañas.

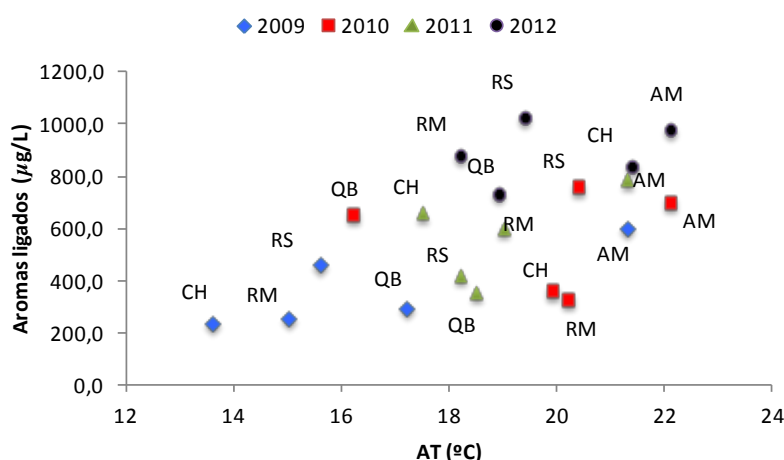


Figura 106. Relación entre la amplitud térmica en el mes de septiembre (AT) y la concentración de compuestos aromáticos ligados (µg/L) en los años 2009-2012.

La importancia de que exista una amplitud térmica elevada viene dada por el hecho de que, en estas situaciones, durante el día el viñedo alcanza la temperatura suficiente para garantizar un buen desarrollo de las reacciones enzimáticas que dan lugar a la síntesis de metabolitos secundarios –y entre ellos los aromas- mientras que por la noche estas temperaturas sufren un descenso notable y posibilitan que estas reacciones se ralenticen provocando que la maduración de la baya sea más lenta y, por lo tanto, que se regulen los niveles de azúcares y ácidos en la baya, compuestos que a su vez están ligados a la síntesis de aquellos metabolitos secundarios. Este equilibrio entre temperaturas diurnas y nocturnas es, por tanto, de una enorme importancia a la hora de garantizar la calidad de un vino, y supone una ventaja diferencial de

la Ribeira Sacra frente a otras zonas vitícolas, una ventaja que de saber aprovecharla mediante el uso de adecuadas prácticas vitícolas permite hablar de esta Denominación de Origen como el escenario perfecto para la obtención de vinos de enorme calidad aromática.

Si observamos la Tabla 114 podemos ver que para los años 2011 y 2012 existe una relación entre el IF y el contenido en aromas ligados, de manera que, la concentración más baja de estos últimos se da con los valores de IF más bajos.

Tabla 114. Concentración de aromas libres ($\mu\text{g/L}$) e Índice del Frío Nocturno (IF) para cada subzona y año.

Subzona		2009	2010	2011	2012	Promedio
Amandi	IF	12,21	12,1	13	12,28	12,4
	$\mu\text{g/L}$	599,9	698,9	785,9	981,3	766,5
R. do Sil	IF	12,2	11,9	12,72	11,8	12,2
	$\mu\text{g/L}$	458,3	759,0	418,0	1024,1	664,9
R. do Miño	IF	12,7	12,3	12,9	12,4	12,6
	$\mu\text{g/L}$	257,2	329,8	599,9	882,6	517,4
Chantada	IF	12,3	11,9	12,8	12,4	12,3
	$\mu\text{g/L}$	233,3	360,1	661,0	840,8	523,8
Q-Bibei	IF	11,1	11,6	11,7	10,9	11,3
	$\mu\text{g/L}$	297,7	651,6	353,4	732,9	508,9

Valores de IF entre 12 y 14, noches frías; valores de IF ≤ 12 , noches muy frías (Tonietto, 1999).

Por su parte para el año 2010 esta concentración disminuye en la situación de IF más alto, y nada se puede decir para los datos obtenidos en el año 2009. Por lo que respecta a los resultados obtenidos cuando se consideran los datos en función de las subzonas, podemos ver que no existe ningún tipo de relación entre esos dos parámetros para tres de las subzonas, Amandi, Ribeiras do Miño y Chantada, dándose tanto para Ribeiras do Sil como para Quiroga-Bibei una relación que coincide –aunque a la inversa– con la que observábamos para el año 2010, las mayores concentraciones aromáticas se dan con los IF más bajos.

A diferencia de lo que ocurría para la fracción aromática libre, para la que resultaba realmente difícil poder sacar alguna conclusión mínimamente coherente, en este caso –y por más que nuestros resultados no parezcan excesivamente consistentes- sí parece haber alguna relación entre estos dos parámetros. Y no es ajeno a esta dificultad para conseguir resultados que ayuden a entender una posible relación entre el IF y el contenido en aromas ligados, el hecho de que –como ya hemos indicado en otras ocasiones- la proximidad de los datos del IF en la mayoría de parcelas impide encontrar rangos de amplitud para estas relaciones que puedan ayudar a sacar conclusiones. En cualquier caso, esta realidad no nos debe llevar a poner en duda la relevancia de este índice en la maduración de las uvas ni en la calidad bioquímica de los mostos y el vino, avalada por numerosos estudios (Gladstones, 1992, Tonietto, 1999, Crespy, 2010).

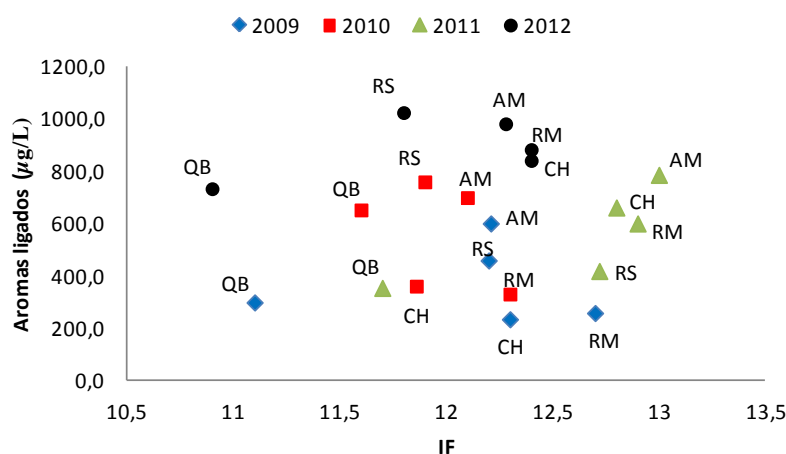


Figura 107. Relación entre el IF y la concentración de aromas ligados ($\mu\text{g/L}$) en cada uno de los años estudiados (2009-2012).

La representación gráfica de los datos mostrados en la tabla anterior (Figura 107), no permite más que intuir una influencia clara de la campaña, y apenas otra conclusión que ayude a profundizar en los resultados expuestos con anterioridad. El que existan valores muy distintos para el contenido aromático en Quiroga-Bibei, la única subzona incluida como de noches muy frías en la clasificación de Tonietto (1999), es una evidencia de la dificultad que venimos manifestando.

A continuación –tal como hemos hecho a lo largo de este apartado– mostramos los valores medios de los resultados obtenidos para las quince parcelas estudiadas tras el análisis estadístico de nuestros datos en función del factor año y, junto a ellos, el resultado de la comparación de medias de los compuestos para los que el factor año mostró diferencias significativas (Tabla 115). Como ya hemos dicho (Tabla 109), este factor ha mostrado diferencias significativas para 23 de los 48 compuestos identificados, siendo el 2010 el año que registró mayor contenido en aromas, con una concentración muy parecida en el 2012 (516,59 y 511,15 $\mu\text{g/L}$, respectivamente), seguido de las campañas 2009 y 2011 con 397,06 y 248,11 $\mu\text{g/L}$, respectivamente. La elevada significación obtenida para estos compuestos en función del año se explica por las condiciones climáticas y/o ambientales características del mismo. Y tras el año, es la interacción subzona x año la que presenta mayor significación para los compuestos de la fracción aromática ligada identificados.

Conocido ya el grado de significación que estos factores muestran, intentaremos clarificar la responsabilidad que en esta significación puedan tener cada uno de los factores ambientales que caracterizan al año y a la subzona, agrupando para ello las parcelas estudiadas en distintos rangos de altitud, exposición y temperatura efectiva.

En la Tabla 116 mostramos los resultados obtenidos para la exposición, un factor íntimamente ligado a la radiación solar y a la temperatura que, como afirman distintos autores (Kliwer, 1970; Morrison y Noble, 1990; Bureau *y col.*, 2000; Bergqvist *y col.*, 2001; Lee *y col.*, 2007) juegan un papel importante en la composición de la baya. Como se puede ver, la exposición S0 es la que mayor contenido de aromas ligados presenta (680,64 $\mu\text{g/L}$), siguiéndole la S, SE y NE con 564,6, 489,2 y 469,79 $\mu\text{g/L}$, respectivamente. Debemos destacar la significación obtenida por la exposición para los C13-Norisoprenoides (Tabla 109), un resultado que coincide plenamente con lo observado por Lee *y col.* (2007) que indican que el contenido en estos compuestos aumenta con la exposición, especialmente con la S; y también refuerzan estos resultados los obtenidos por Marais *y col.* (1992b,c) y Oliveira *y col.* (2004), que concluyen que la exposición influye significativamente en el contenido en carotenoides, como se sabe, precursores de los C13-Norisoprenoides.

Tabla 115. Concentración media ($\mu\text{g/L}$) para 2009-2012 de los aromas ligados identificados y comparación de medias (a-c) [Fisher LSD ($P < 0.05$)] en función del año.

ligados		2009		2010		2011		2012	
		media	SD	media	SD	media	SD	media	SD
1	Hexanal	2,82 b	1,60	3,84 b	1,38	2,39 b	1,48	32,73 a	16,89
2	1-butanol	3,49 b	2,33	3,59 b	2,58	2,73 b	1,62	5,79 a	3,95
3	3-metilbutanol	7,53 b	7,14	14,37 a	12,40	7,26 b	2,85	4,44 c	5,01
4	<i>t</i> -2-hexenal	0,56 b	0,20	1,28 b	0,40	4,85 a	4,01	5,81 a	3,79
5	Etil hexanoato	3,45 b	1,11	3,12 b	2,25	0,43 c	0,31	6,02 a	4,64
6	3-metil-3-butenol+... ¹	1,37 b	0,87	1,57 b	0,81	1,96 b	1,11	4,19 a	2,34
7	2-heptanol+... ²	2,11 b	2,14	1,75 b	0,82	1,58 b	1,03	5,40 a	3,20
8	1-hexanol	10,61 b	5,84	14,54 b	7,66	9,49 b	5,90	57,14 a	66,86
9	<i>t</i> -3-hexenol	1,41 b	1,72	0,35 c	0,10	2,38 b	5,32	28,63 a	189,74
10	<i>c</i> -3-hexenol	1,70 b	1,71	2,21 b	2,59	2,14 b	1,34	11,41 a	16,26
11	<i>t</i> -2-hexenol	2,79 b	1,92	4,09 b	2,58	4,30 b	2,67	12,62 a	13,20
12	<i>c</i> -2-hexenol	1,67	0,50	0,22	0,03	0,17	0,01	3,79	27,16
13	1-octen-3-ol	0,35 b	0,20	0,24 b	0,21	5,60 a	2,34	0,53 b	0,47
14	2-etil-1-hexanol	nd		nd		0,25	0,16	nd	
15	Ó. furánico linalool <i>c</i>	0,51	0,25	nd		nd		nd	
16	Benzaldehído	0,60 b	0,31	1,07 b	0,65	0,60 b	0,33	2,85 a	1,63
17	Linalol	nd		nd		0,31	0,17	nd	
18	1-octanol	0,46	0,10	0,53	0,13	0,72	0,43	nd	
19	Feniletanol	nd		nd		1,42	0,37	1,40	0,65
20	Ó. piránico linalol <i>t</i>	1,26 b	2,05	1,32 b	0,78	4,11 a	13,79	6,10 a	12,34
21	Ó. piránico linalool <i>c</i>	0,38	0,13	nd		nd		nd	
22	Nerol	0,81	0,34	1,01	0,25	nd		nd	
23	Geraniol	2,75 ab	1,40	3,26 ab	1,56	5,81 a	3,06	1,85 b	1,98
24	Ácido hexanoico	1,89 c	1,26	3,41 b	2,90	0,90 c	0,72	7,55 a	3,50
25	Guaiacol	1,67	1,18	2,39	1,74	nd		nd	
26	Alcohol benzílico	100,04 b	39,84	119,80 b	85,80	87,65 c	58,84	153,30 a	177,26
27	2-feniletanol	35,62 b	18,20	73,38 a	99,92	30,56 b	13,13	50,54 ab	38,98
28	3,7-dimetil-1,5-octadieno-3,7-	0,52	0,14	nd		nd		nd	
29	Ácido <i>t</i> -2-hexenoico	0,98	0,46	2,65	0,91	3,99	3,54	7,56	11,76
30	3,7-dimetil-1,7-octadieno-3,6-	0,77	1,01	0,76	0,22	nd		nd	
31	Vinilguaiacol	9,76	7,45	14,53	9,78	nd		nd	
32	<i>t</i> -8-hidroxlinalool	12,83	10,15	11,10	6,52	nd		nd	
33	<i>c</i> -8-hidroxlinalool	20,91 b	13,79	13,04 b	6,38	19,23 b	16,12	30,35 a	16,01
34	Ácido geránico	3,35	1,62	4,41	2,60	nd		nd	
35	3-hidroxi- β -damascona	5,42	4,08	7,99	1,35	nd		nd	
36	Vanilina	2,08 b	1,45	4,46 b	3,72	3,79 b	4,56	17,42 a	34,25
37	Metilvanilato	7,25 ab	2,25	3,38 b	1,13	6,56 a	3,33	3,26 b	29,32
38	3-oxo-alfa-ionol	18,53 b	10,55	24,99 a	13,88	25,12 a	14,23	15,23 b	8,81
39	Acetovanilona	5,27	2,71	6,39	2,81	nd		nd	
40	3-hidroxi-7,8-dihidro- β -ionol	6,44	4,54	8,18	1,26	nd		nd	
41	4-oxo-7,8-dihidro- β -ionol	7,63	2,78	7,05	0,78	nd		nd	
42	3-oxo-7,8-dihidro- α -ionol	20,40	9,59	17,57	7,41	nd		nd	
43	3-hidroxi-7,8-dehidro- β -ionol	6,14	2,65	9,61	4,53	nd		nd	
44	3,4-dimetoxifenol	9,39	3,59	11,53	9,15	nd		nd	
45	Zingerona	12,95	6,33	22,63	11,96	nd		nd	
46	Ácido hexadecanoico	41,19 ab	33,53	57,06 a	27,97	11,81 b	6,49	35,24 a	28,14
47	2,5-dihidrobzenoato de metilo	19,40	11,06	31,92	10,97	nd	nd	nd	nd
TOTAL		397,06 b	5,1	516,59 a	8,6	248,11 c	5,8	511,15 a	27,6

Valores con letras diferentes (a-c) dentro de una misma fila son significativamente diferentes o iguales de acuerdo con el test Fisher LSD ($P < 0.05$). 1: 3-metil-3-butenol + 1-pentanol; 2: 2-heptanol + 3-metil-2-butenol + Z-2-pentenol.

Tabla 116. Concentración media (ug/L) para 2009-2012 de los aromas ligados identificados y comparación de medias (a-c) [Fisher LSD (P<0.05)] para el factor exposición.

Ligados		S		NE		SE		SO	
		media	SD	media	SD	media	SD	media	SD
1	Hexanal	3,98	2,98	3,63	1,21	2,56	1,12	6,70	2,21
2	1-butanol	3,57	2,21	4,14	3,63	3,13	2,16	3,76	2,69
3	3-metilbutanol	8,13	1,23	7,71	4,56	6,11	2,69	8,13	4,56
4	<i>t</i> -2-hexenal	5,23	2,36	4,29	2,21	4,19	1,96	4,17	2,13
5	Etil hexanoato	2,17	1,11	1,53	0,98	2,49	1,03	2,31	1,36
6	3-metil-3-butenol+... ¹	2,23	1,96	2,79	1,69	2,00	1,03	2,58	1,12
7	2-heptanol+... ²	2,95	0,96	2,40	1,36	2,07	1,23	2,49	1,42
8	1-hexanol	18,81	9,65	14,24	6,89	16,72	7,23	19,20	7,56
9	<i>t</i> -3-hexenol	77,25	23,36	0,22	0,09	39,02	13,36	85,00	26,36
10	<i>c</i> -3-hexenol	5,82	3,10	2,73	1,10	10,32	3,69	5,86	2,14
11	<i>t</i> -2-hexenol	7,24	2,60	3,22	2,42	6,77	1,23	9,42	6,96
12	<i>c</i> -2-hexenol	17,30	11,14	105,18	65,58	14,67	5,55	16,36	7,33
13	1-octen-3-ol	5,25	2,36	2,27	1,19	2,00	1,70	4,07	2,00
14	2-etil-1-hexanol	0,20	0,10	0,15	0,10	0,40	0,21	0,23	0,11
15	Ó. furánico linalool <i>c</i>	nd		nd		nd		0,51	0,63
16	Benzaldehído	1,13	0,60	0,83	0,36	1,24	0,63	1,36	1,11
17	Linalol	0,30	0,03	0,33	0,11	0,22	0,10	0,35	0,10
18	1-octanol	0,64	0,02	0,60	0,54	0,54	0,12	0,78	0,36
19	Feniletanal	nd		nd		1,09	0,63	1,57	1,23
20	Ó. piránico linalol <i>t</i>	7,40	4,31	3,42	2,10	3,96	2,10	8,30	3,78
21	Ó. piránico linalool <i>c</i>	nd		nd		nd		0,38	0,17
22	Nerol	0,82	0,10	0,53	0,02	0,63	0,01	0,97	0,36
23	Geraniol	3,34	1,63	4,48	2,87	3,24	1,45	4,03	2,14
24	Ácido hexanoico	2,74	1,12	2,92	1,63	3,30	1,65	3,48	2,36
25	Guaiacol	1,52	0,36	1,63	0,69	2,43	1,89	2,28	1,10
26	Alcohol benzílico	134,81	96,21	92,68	23,36	174,26	85,36	160,71	96,36
27	2-feniletanol	42,80	a 18,23	35,82	ab 16,61	21,09	b 13,36	50,37	a 23,35
28	3,7-dimetil-1,5-octadieno-3,7-diol	nd		0,62	0,20	nd		0,42	0,13
29	Ácido <i>t</i> -2-hexenoico	3,94	1,14	2,74	1,96	2,80	1,14	4,21	2,14
30	3,7-dimetil-1,7-octadieno-3,6-diol	0,76	0,05	nd		nd		nd	
31	Vinilguaicol	7,92	3,66	9,88	6,20	6,46	3,37	16,28	6,36
32	<i>t</i> -8-hidroxilinalool	8,39	4,23	10,68	4,68	7,58	1,45	15,55	5,21
33	<i>c</i> -8-hidroxilinalool	16,96	7,17	14,32	6,25	19,34	6,54	23,84	6,65
34	Ácido geránico	2,77	1,96	nd		nd		4,58	2,12
35	3-hidroxi- β -damascona	6,22	2,25	5,16	2,15	3,91	2,12	7,19	3,25
36	Vanilina	15,65	9,02	2,20	1,06	15,25	6,93	18,16	8,63
37	Metilvanilato	10,82	3,02	5,21	2,24	12,85	7,14	10,09	3,47
38	3-oxo-alfa-ionol	17,72	b 6,21	27,49	ab 14,40	14,01	b 3,69	24,82	a 14,44
39	Acetovanilona	5,40	2,22	8,09	3,36	4,35	2,12	5,63	2,17
40	3-hidroxi-7,8-dihidro- β -ionol	4,64	b 1,78	2,52	c 1,10	5,09	b 3,25	9,60	a 3,89
41	4-oxo-7,8-dihidro- β -ionol	6,52	b 3,96	5,57	b 2,87	6,03	b 1,12	9,03	a 7,45
42	3-oxo-7,8-dihidro- α -ionol	22,22	a 11,54	20,79	a 11,96	11,04	b 6,21	20,27	a 11,98
43	3-hidroxi-7,8-dehidro- β -ionol	5,53	2,33	4,99	1,66	6,59	1,31	7,38	6,12
44	3,4-dimetoxifenol	5,77	b 2,66	10,00	a 3,99	5,23	b 3,12	12,13	a 4,99
45	Zingerona	16,93	6,99	14,24	6,53	10,24	3,24	20,64	13,71
46	Ácido hexadecanoico	28,17	12,12	27,55	14,83	26,95	14,97	34,17	21,13
47	2,5-dihidrobenczoato de metilo	22,64	2,96	nd		7,05	3,46	31,28	15,61
TOTAL		564,6	6,32	469,79	5,54	489,2	5,50	680,64	7,40

Valores con letras diferentes (a-c) dentro de una misma fila son significativamente diferentes o iguales de acuerdo con el test Fisher LSD (P<0.05). 1: 3-metil-3-butenol + 1-pentanol; 2: 2-heptanol + 3-metil-2-butenol + Z-2-pentenol.

Al igual que hemos hecho para la exposición, en la Tabla 117 mostramos los valores medios obtenidos para el contenido de los compuestos aromáticos correspondientes a la fracción ligada, en función de los rangos de altitud en los que hemos clasificados a las parcelas objeto de estudio en este trabajo. Como se puede ver, como ocurrió con la fracción libre, la concentración total de aromas ligados aumentó con la altitud mostrando los valores más altos en las parcelas de altitud elevada; así, en aquellas que se encuentran en el rango de entre 400 y 500 metros, se obtuvo el mayor valor de concentración total para estos compuestos (672,15 µg/L). Si observamos ahora lo que ocurre para cada uno de los compuestos identificados, vemos que la práctica totalidad se comporta de la misma manera, aumentando su contenido con la altitud y, así mismo, que la mayor concentración para esa mayoría de compuestos se obtuvo entre los 300 y los 500 metros de altitud. Bergqvist y col. (2001) afirman que la altitud es un factor favorable para aumentar la calidad de la composición de la uva en cuanto a aromas y polifenoles se refiere, de lo que se puede deducir que las zonas medias y altas de la Ribeira Sacra son favorables para potenciar los compuestos aromáticos.

Cuando clasificamos las parcelas en función de la temperatura efectiva (Tabla 118), concluimos que la mayor cantidad de compuestos aromáticos ligados se produce en situaciones de temperatura efectiva comprendida entre los 16,6 y los 17,5 °C (702,05 µg/L) y que, así mismo, la concentración más baja (150,02 µg/L) se registró en aquellas parcelas con una temperatura efectiva superior a los 19,6 °C. En las parcelas con rangos de temperatura intermedios, la concentración obtenida fue de 655,52 y 559,86 µg/L, respectivamente. Martínez de Toda (2004) estableció que el mejor rango de *Te* media para garantizar una calidad del mosto óptima es aquel que va desde los 15 a los 21 °C, y así mismo Gladstones (1992) llegó a la conclusión de que la temperatura media óptima para garantizar la calidad de la baya estaría en torno a los 18 °C. En este sentido, debemos indicar que la Ribeira Sacra se encuentra dentro de estos rangos y tiene además la ventaja de poder modificar el rango de temperatura en hasta unos 2 °C situando el viñedo en laderas de altitud, exposición y pendiente diferentes en función de los vinos que se pretenda elaborar.

Tabla 117. Concentración media ($\mu\text{g/L}$) en los años 2009-2012 de los 47 compuestos aromáticos ligados identificados y la comparación de medias (a-c) obtenida tras el análisis de Fisher LSD ($P < 0.05$) en función de la altitud.

ligados		200-300		300-400		400-500	
		media	SD	media	SD	media	SD
1	Hexanal	2,54	1,25	5,86	3,21	5,99	1,32
2	1-butanol	3,63	1,79	3,62	2,61	3,66	2,86
3	3-metilbutanol	6,87	5,02	8,39	6,12	7,67	5,26
4	<i>t</i> -2-hexenal	4,44	3,28	4,47	3,83	4,33	3,99
5	Etil hexanoato	2,43	1,51	2,24	2,12	1,99	0,75
6	3-metil-3-butenol+... ¹	2,21	1,78	2,64	1,98	2,17	1,68
7	2-heptanoH+... ²	2,02 b	1,47	5,03 a	2,48	2,15 b	1,60
8	1-hexanol	18,38	9,25	18,70	15,93	17,35	8,25
9	<i>t</i> -3-hexenol	79,67 a	62,12	63,56 ab	24,42	58,51 b	22,54
10	<i>c</i> -3-hexenol	7,77	5,23	6,32	2,25	4,24	3,25
11	<i>t</i> -2-hexenol	6,43 b	4,12	9,34 a	2,11	6,91 b	3,69
12	<i>c</i> -2-hexenol	16,64	9,74	27,14	16,56	16,42	5,74
13	1-octen-3-ol	4,05	1,10	3,30	1,32	4,63	1,25
14	2-etil-1-hexanol	0,28	0,18	0,27	0,14	0,12	0,06
15	Ó. furánico linalool <i>c</i>	nd		0,51	0,25	nd	
16	Benzaldehido	1,41	1,00	1,16	0,56	1,20	1,11
17	Linalol	0,28	0,15	0,32	0,18	0,36	0,24
18	1-octanol	0,73	0,25	0,63	0,33	0,77	0,50
19	Feniletanal	nd		1,25	0,59	1,71	0,33
20	Ó. piránico linalol <i>t</i>	6,09	2,23	5,50	2,54	12,02	11,23
21	Ó. piránico linalool <i>c</i>	nd		0,38	0,13	nd	
22	Nerol	0,78	0,13	1,00	0,38	0,74	0,28
23	Geraniol	3,30	2,69	3,91	2,67	4,03	2,23
24	Ácido hexanoico	3,03	3,44	3,29	2,11	3,26	1,36
25	Guaiaacol	1,92	1,06	2,05	1,62	2,12	1,78
26	Alcohol benzílico	149,47	55,32	145,01	98,25	167,58	96,36
27	2-feniletanol	31,83 b	20,88	35,82 b	13,36	74,08 a	32,21
28	3,7-dimetil-1,5-octadieno-3,7-diol	nd		0,62	0,02	0,42	0,10
29	Ácido <i>t</i> -2-hexenoico	3,47	2,25	3,39	1,44	5,31	2,78
30	3,7-dimetil-1,7-octadieno-3,6-diol	nd		0,76	0,03	nd	
31	Vinilguaiaacol	8,14	2,21	12,21	9,88	16,10	10,54
32	<i>t</i> -8-hidroxilinalool	7,89	4,96	13,40	9,63	13,93	7,12
33	<i>c</i> -8-hidroxilinalool	19,52	11,58	22,11	17,48	18,17	9,42
34	Ácido geránico	2,77	0,79	3,62	1,27	6,25	3,25
35	3-hidroxi-β-damascona	4,39	1,90	7,46	4,21	5,38	2,09
36	Vanilina	15,40	5,89	16,05	6,56	16,19	10,11
37	Metilvanilato	10,27	3,35	9,79	7,23	12,65	9,03
38	3-oxo-alfa-ionol	15,78 b	6,48	21,27 ab	11,15	29,76 a	17,12
39	Acetovanilona	4,64	1,48	6,35	3,03	5,52	3,24
40	3-hidroxi-7,8-dihidro-β-ionol	4,22	1,93	8,90	3,95	6,99	3,89
41	4-oxo-7,8-dihidro-β-ionol	6,52	2,04	7,96	3,10	7,57	0,33
42	3-oxo-7,8-dihidro-α-ionol	18,89	7,83	19,76	10,17	19,25	7,60
43	3-hidroxi-7,8-dehidro-β-ionol	5,53	2,18	7,23	3,40	6,88	3,92
44	3,4-dimetoxifenol	5,11	1,70	9,13	3,61	15,80	8,88
45	Zingerona	18,33	10,70	18,90	5,26	15,75	7,50
46	Ácido hexadecanoico	28,35	22,51	30,87	13,11	34,30	7,36
47	2,5-dihidrobenczoato de metilo	21,98	11,80	25,94	17,26	31,92	6,04
TOTAL		557,40	7,06	607,43	7,23	672,15	7,50

Valores con letras diferentes (a-c) dentro de una misma fila son significativamente diferentes o iguales de acuerdo con el test Fisher LSD ($P < 0.05$).

1: 3-metil-3-butenol + 1-pentanol; 2: 2-heptanol + 3-metil-2-butenol + Z-2-pentenol.

Tabla 118. Concentración media ($\mu\text{g/L}$) en los años 2009-2012 de los 47 compuestos aromáticos ligados identificados y la comparación de medias (a-c) obtenida tras el análisis de Fisher LSD ($P < 0.05$) en función de la temperatura efectiva.

Ligados		$\leq 16,5\text{ }^{\circ}\text{C}$		$16,6 - 17,5\text{ }^{\circ}\text{C}$		$17,6 - 18,8\text{ }^{\circ}\text{C}$		$18,6 - 19,5\text{ }^{\circ}\text{C}$		$\geq 19,6\text{ }^{\circ}\text{C}$	
		media	SD	media	SD	media	SD	media	SD	media	SD
1	Hexanal	2,14	1,50	3,44	2,26	3,49	2,39	3,19	1,57	1,78	1,66
2	1-butanol	1,84	1,71	4,37	2,95	4,02	2,56	2,95	1,59	2,55	0,70
3	3-metilbutanol	2,41	1,23	6,62	3,24	8,43	3,21	8,68	3,66	6,19	1,17
4	<i>t</i> -2-hexenal	nd		5,13	2,12	4,89	2,22	3,28	2,13	4,75	1,41
5	Etil hexanoato	nd		6,01	2,36	2,26	1,12	1,15	1,00	0,22	0,14
6	3-metil-3-butenol+... ¹	0,75	0,20	2,57	1,89	2,71	1,10	2,03	1,06	2,01	0,70
7	2-heptanol+... ²	1,05	0,85	2,27	1,90	2,10	1,13	1,18	0,81	0,65	0,13
8	1-hexanol	6,45 b	2,40	22,55 a	6,96	21,23 a	11,23	13,21 ab	7,24	14,53 ab	3,39
9	<i>t</i> -3-hexenol	3,25 b	2,10	76,49 a	40,90	75,40 a	22,36	61,75 ab	26,56	1,04 b	0,46
10	<i>c</i> -3-hexenol	0,76	0,28	14,52	11,32	5,87	7,88	4,02	3,57	3,02	0,75
11	<i>t</i> -2-hexenol	1,75	1,47	10,29	3,66	8,20	4,11	7,64	3,45	5,10	1,24
12	<i>c</i> -2-hexenol	nd		13,27	7,71	29,10	13,32	10,83	2,12	0,17	0,01
13	1-octen-3-ol	nd		0,67	0,23	3,11	1,10	6,54	2,54	4,74	1,90
14	2-etil-1-hexanol	nd		nd		0,21	0,10	0,30	0,20	0,19	0,09
15	Ó. furánico linalool <i>c</i>	nd		nd		0,51	0,25	nd		nd	
16	Benzaldehido	0,42	0,10	1,60	0,97	1,53	1,13	0,58	0,32	1,04	0,46
17	Linalol	nd		nd		0,28	0,16	0,35	0,19	0,27	0,10
18	1-octanol	nd		0,46	0,13	0,73	0,47	0,65	0,35	0,68	0,33
19	Feniletanal	nd		1,09	0,89	1,71	0,33	1,42	0,37	nd	
20	Ó. piránico linalol <i>t</i>	9,25 a	3,66	9,31 a	4,29	8,50 a	3,65	3,78 b	2,21	3,00 b	1,76
21	Ó. piránico linalool <i>c</i>	nd		nd		0,38	0,13	nd		nd	
22	Nerol	nd		0,89	0,40	0,79	0,21	1,08	0,40	nd	
23	Geraniol	2,07	0,80	2,51	1,73	3,99	3,08	4,50	2,76	2,65	0,75
24	Ácido hexanoico	1,67	0,79	5,08	2,21	3,11	2,54	2,79	1,35	1,51	0,80
25	Guaiaicol	0,88	0,38	2,11	1,17	1,96	1,13	2,82	1,21	nd	
26	Alcohol benzílico	99,62	24,89	201,07	128,58	167,05	52,23	111,28	54,23	35,46	10,39
27	2-feniletanol	28,03	10,84	44,04	25,26	49,88	21,13	31,01	18,32	17,69	4,44
28	3,7-dimetil1,5octadieno3,7diol	nd		nd		0,52	0,14	nd		nd	
29	Ácido <i>t</i> -2-hexenoico	1,26		2,18	0,73	4,55	2,23	3,30	1,12	1,38	0,83
30	3,7-dimetil1,7octadieno3,6diol	nd		nd		0,76		nd		nd	
31	Vinilguaiaicol	4,99	2,57	12,62	9,57	12,53	6,25	16,89	5,35	nd	
32	<i>t</i> -8-hidroxilinalool	7,62	3,62	11,01	6,47	10,74	6,44	20,83	6,66	nd	
33	<i>c</i> -8-hidroxilinalool	13,19	3,86	25,16	16,07	18,66	7,68	23,87	16,65	18,24	9,28
34	Ácido geránico	nd		4,09	2,13	4,78	2,94	3,20	1,29	nd	
35	3-hidroxi- β -damascona	2,99	0,44	5,32	2,03	6,89	4,17	8,42	2,75	nd	
36	Vanilina	1,13		32,99	19,57	18,65	5,36	4,70	1,12	4,82	1,88
37	Metilvanilato	nd		21,78	10,11	11,08	9,24	5,59	3,77	8,56	3,85
38	3-oxo-alfa-ionol	12,86	5,11	23,86	15,89	22,62	11,22	24,86	14,43	nd	
39	Acetovanilona	4,44	1,96	5,80	3,61	5,98	2,77	6,47	1,55	nd	
40	3-hidroxi-7,8-dihidro- β -ionol	nd		4,93	3,23	6,20	2,76	13,04	0,40	nd	
41	4-oxo-7,8-dihidro- β -ionol	nd		6,86	2,77	7,16	2,37	9,70	3,52	nd	
42	3-oxo-7,8-dihidro- α -ionol	18,59	11,31	18,00	7,26	19,21	7,56	26,05	0,80	nd	
43	3-hidroxi-7,8-dehidro- β -ionol	3,91		7,67	4,90	6,20	2,65	8,27	1,91	nd	
44	3,4-dimetoxifenol	nd		8,29	2,81	11,01	6,65	9,88	0,50	nd	
45	Zingerona	8,70	2,38	18,27	8,15	16,25	7,76	29,26	21,18	nd	
46	Ácido hexadecanoico	54,48	42,74	34,33	18,94	29,13	14,45	28,04	19,63	7,78	2,37
47	2,5-dihidrobenczoato de metilo	8,83	2,52	22,53	14,35	31,16	6,94	30,48	17,80	nd	
TOTAL		305,33	4,99	702,05	9,80	655,52	5,87	559,86	6,04	150,02	1,96

Valores con letras diferentes (a-c) dentro de una misma fila son significativamente diferentes o iguales de acuerdo con el test Fisher LSD ($P < 0.05$). 1: 3-metil-3-butenol + 1-pentanol; 2: 2-heptanol + 3-metil-2-butenol + Z-2-pentanol.

Con el objetivo de resumir de una forma gráfica la composición de cada subzona en cuanto a los aromas ligados estudiados, en la Figura 108 presentamos de forma comparada para cada una de ellas la composición total de la fracción ligada a lo largo de los cuatro años de estudio.

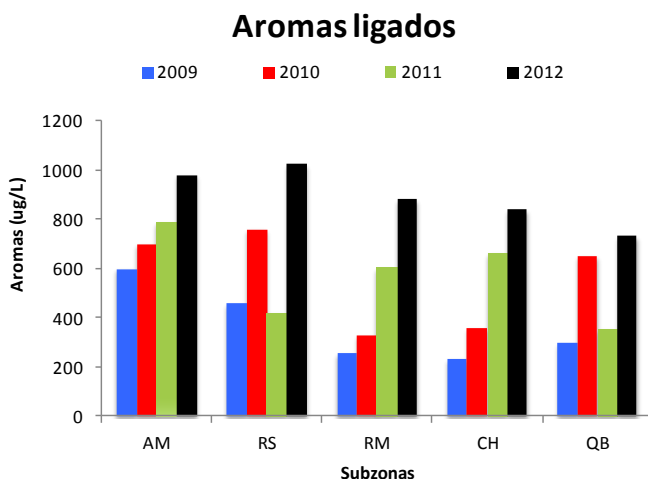


Figura 108. Concentración aromática ligada total en las diferentes subzonas durante 2009-2012.

De su observación se podría destacar el aumento experimentado para estos compuestos en todas las subzonas en el año 2012, un año que –no nos cansaremos de repetirlo– se caracterizó por registrar una escasísima precipitación durante el periodo invernal, limitando las reservas de la vid en el momento de la brotación. Por otro lado, se puede indicar también que el efecto del año sobre esta fracción aromática es notable ya que su concentración ha alcanzado valores muy diferentes en función de las distintas campañas. Existe una evidente similitud de comportamiento en este periodo entre las subzonas de Ribeiras do Miño y Chantada, y algo similar ocurre entre las subzonas de Ribeiras do Miño y Quiroga-Bibei que, con independencia de los valores absolutos para estos cuatro años, sufren un descenso notable en el contenido de la fracción aromática ligada en el año 2011, situación que no se ha dado en ninguna de las otras subzonas. Ya por último, indicar que la subzona de Amandi, aunque se observa un aumento progresivo de estos compuestos a lo

largo de las cuatro campañas estudiadas, se muestra como la subzona más equilibrada de las cinco.

En la Figura 109, mostramos unos diagramas con los que pretendemos mostrar –de forma comparada– las características aromáticas de cada subzona en función de cada una de las familias de la fracción aromática ligada.

Como ya hemos dicho al tratar de la fracción aromática libre, los compuestos C6 se caracterizan por proporcionar a los mostos notas de hoja verde o hierba cortada así como pequeños toques aromáticos de resina de árbol (Ferreira *y col.*, 2000). Un total de 7 compuestos C6 han sido identificados (Tabla 108), pudiéndose observar que la concentración más alta de estos compuestos se obtuvo en Amandi con una concentración de 221,04 µg/L, a la que siguió Chantada con 180,28 µg/L y el resto de subzonas con contenidos comprendidos entre los 102,82 y los 125,47 µg/L. Aunque en menor proporción que en el caso de la fracción libre, los compuestos C6 son también muy abundantes en la fracción aromática ligada.

Los fenoles son compuestos con notas aromáticas dulces o aromas de tinta china, cuero, farmacia o cítricos (Ferreira *y col.*, 2000), y han sido 8 los fenoles identificados en la fracción ligada de los mostos de *Mencia* (Tabla 108), lo que los convierte en la tercera familia más representativa en cuanto a cantidad se refiere. Destacan por su concentración el vinilguaiacol, la vanilina, la zingerona y 2,5-dihidroxibenzoato de metilo. En la Figura 109 podemos ver como estos compuestos son mayoritarios en las subzonas de Ribeiras do Sil y Chantada con una concentración de 116,35 y 115,01 µg/L, respectivamente, seguidas de las subzonas de Amandi con 107,88 µg/L, Quiroga-Bibeí (92,09 µg/L) y Ribeiras do Miño (69,48 µg/L).

Los ácidos grasos característicos por sus notas fuertes que recuerdan a los aromas que desprenden los quesos o frutas tropicales maduras o incluso notas de sudor, que como ya hemos dicho, en exceso pueden suponer un defecto, pueden resultar agradables cuando están en bajas concentraciones (Versini *y col.*, 2010); y es en la subzona de Ribeiras do Sil con 45,92 µg/L donde se ha obtenido la mayor concentración. Seguida de Chantada, Amandi, Quiroga-Bibeí y Ribeiras do Miño con 40,38; 39,14; 38,08 y 32,23 µg/L respectivamente. Hemos identificado 3 ácidos grasos (Tabla 108).

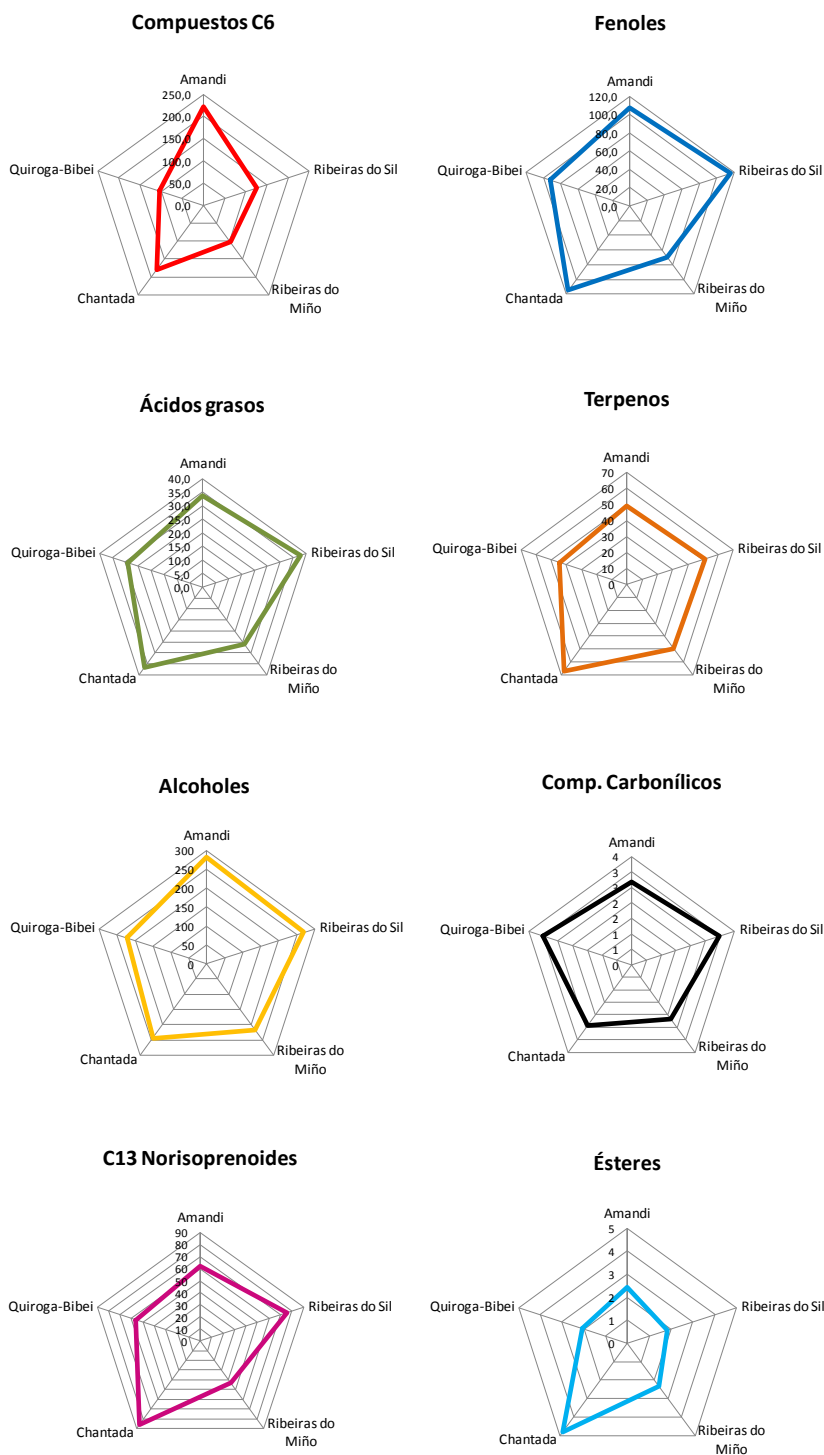


Figura 109. Perfil de la fracción aromática ligada en la D.O. Ribeira Sacra.

Los Alcoholes son los compuestos mayoritarios en la fracción ligada de los mostos de *Mencía* y proporcionan una gran variedad de notas aromáticas frescas, dulces, a hierba, whisky, malta, quemado, fruta, setas, tierra, hongos, plástico, entre otros (Latrasse, 1991; López y col., 1999). La subzona de Amandi es la que mayor concentración de estos compuestos presenta (282,26 µg/L) seguida de Ribeiras do Sil (269,76 µg/L), Chantada (243,01 µg/L), Quiroga-Bibeí (222,94 µg/L) y Ribeiras do Miño (215,85 µg/L). Se han identificado 9 alcoholes (Tabla 108).

Por su parte, los compuestos carbonílicos presentan notas muy dulces como la de almendra, miel, chocolate, coco, mantequilla o pan tostado (Mayen, 2005). En la Figura 109 destaca notablemente la subzona de Quiroga-Bibeí con 3,02 µg/L, seguida por la de Ribeiras do Sil (2,99 µg/L), Amandi (2,67 µg/L), Chantada (2,43 µg/L) y Ribeiras do Miño (2,16 µg/L). Se han identificado 2 compuestos de esta familia (Tabla 108).

Los terpenos contribuyen de forma importante en el aroma varietal, pueden utilizarse en la identificación de variedades y aportan matices frutales y florales a los vinos (Marais, 1994). Con un total de 11 (Tabla 108), es la familia que mayor número de compuestos ligados presenta en la *Mencía*, pudiéndose destacar la subzona de Chantada por ser la que mayor concentración de estos compuestos presenta (67,20 µg/L), seguida por Ribeiras do Sil (51,49 µg/L), Ribeiras do Miño (49,69 µg/L), Quiroga-Bibeí (44,41 µg/L) y Amandi (38,42 µg/L).

Los C13-Norisoprenoides son responsables de los matices de ciruelas pasas, miel, tabaco, notas florales, especies, té... (Lopez y col., 1999); tienen en los carotenoides sus precursores y por tanto son más abundantes en vinos que en mostos (Braumes y col., 1994). Aunque normalmente tienen umbrales bajos de percepción, juegan un papel muy importante en el aroma y están considerados como un factor de calidad; además, muestran cierta especificidad varietal (Schreier, 1984; Calleja y Falqué, 2005). Los carotenoides se sintetizan fundamentalmente desde la primera etapa de formación de la baya hasta el envero, degradándose a partir de esta etapa para producir los C13-Norisoprenoides y otros compuestos glicosilados. Se ha identificado un total de 6 compuestos de esta familia (Tabla 108) y, como se puede ver, la subzona con

mayor contenido es la de Chantada (86,06 $\mu\text{g/L}$), seguida por las de Ribeiras do Sil, Amandi, Quiroga-Bibeí y Ribeiras do Miño.

Los ésteres, junto con los alcoholes, son los principales compuestos producidos durante la fermentación alcohólica y son los responsables del aroma afrutado en los vinos jóvenes (Marais y Pool, 1980). Por esta misma razón, en nuestro caso, solo hemos identificado el etil hexanoato que proporciona matices de manzana verde. Como se puede ver en la figura, la subzona que destaca por su mayor concentración de ésteres es la de Chantada con 4,78 $\mu\text{g/L}$ de este compuesto, distribuyéndose en las otras subzonas entre los 1,82 $\mu\text{g/L}$ de Ribeiras do Sil a los 2,43 $\mu\text{g/L}$ de la de Amandi.

Una vez conocidas las diferencias que existen entre las distintas subzonas de la Ribeira Sacra para cada una de las distintas familias de la fracción aromática ligada, vamos a realizar el perfil aromático para cada una de ellas (Figura 110). Dada la enorme diferencia existente entre los contenidos totales para unas familias de compuestos y otras, a la hora de representarlas conjuntamente en cada uno de los diagramas elaborados –y con el único objetivo de situar todos los valores dentro de la misma escala– hemos dividido los valores más altos por un factor (10 o 100 según la familia de que se trate) lo que facilita la observación y comparación de los perfiles aromáticos de cada subzona.

Los mostos de la D.O. Ribeira Sacra se caracterizan por poseer notas aromáticas cítricas, notas de hoja verde, notas a fruta madura, notas dulces, notas de frescor y notas de cuero y regaliz, entre otras. Pero existen matices que diferencian los de unas subzonas y otras; en este sentido, al igual que refieren otros autores (Vilanova y Soto, 2005; Falqué *y col.* 2008), al analizar la composición aromática ligada de los mostos de cada una de las subzonas, hemos encontrado ciertas diferencias entre ellas, debidas –evidentemente– a la acción del *terroir*. Así, y tal como se puede ver en la Figura 110, existen diferencias claras entre algunas subzonas, por más que se pueda encontrar también una cierta similitud entre los perfiles de las subzonas de Ribeiras do Sil, Quiroga-Bibeí y, con mayores diferencias, Amandi. La subzona de Ribeiras do Miño y Chantada obtuvieron perfiles diferentes al resto.

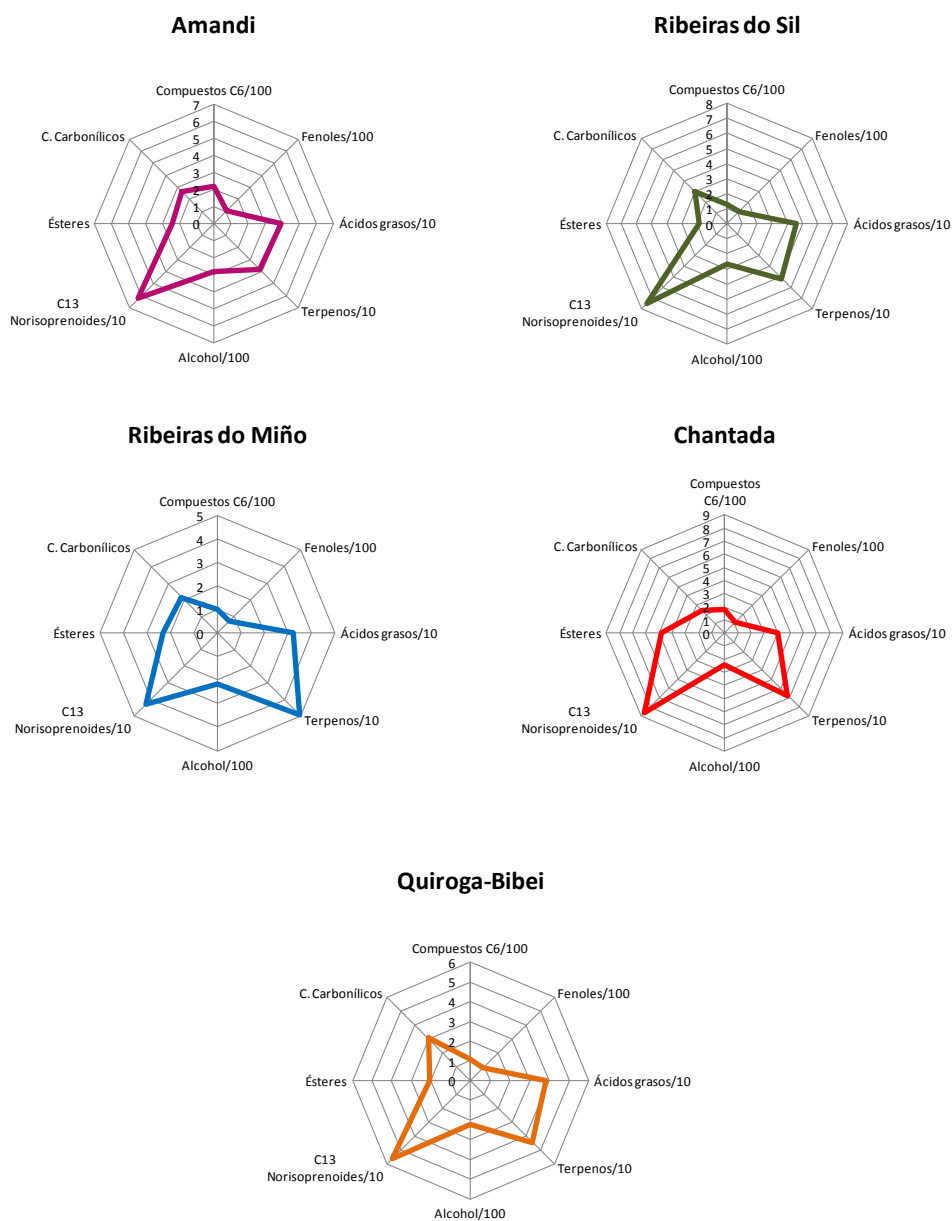


Figura 110. Perfil de la fracción aromática ligada de la *Mencía* en las distintas subzonas de la D.O. Ribeira Sacra.

Para finalizar el apartado de compuestos aromáticos ligados y, tal y como hicimos para los compuestos aromáticos libres, presentamos los resultados del análisis de componentes principales (ACP) que hemos elaborado con los compuestos para los cuales la subzona ha presentado diferencias significativas (Figura 111). Al considerar la distribución de los mostos procedentes de las cinco subzonas de la D.O. Ribeira Sacra en función de los compuestos aromáticos ligados, observamos que el plano definido por los dos primeros componentes principales acumula el 81,04 % de la variabilidad.

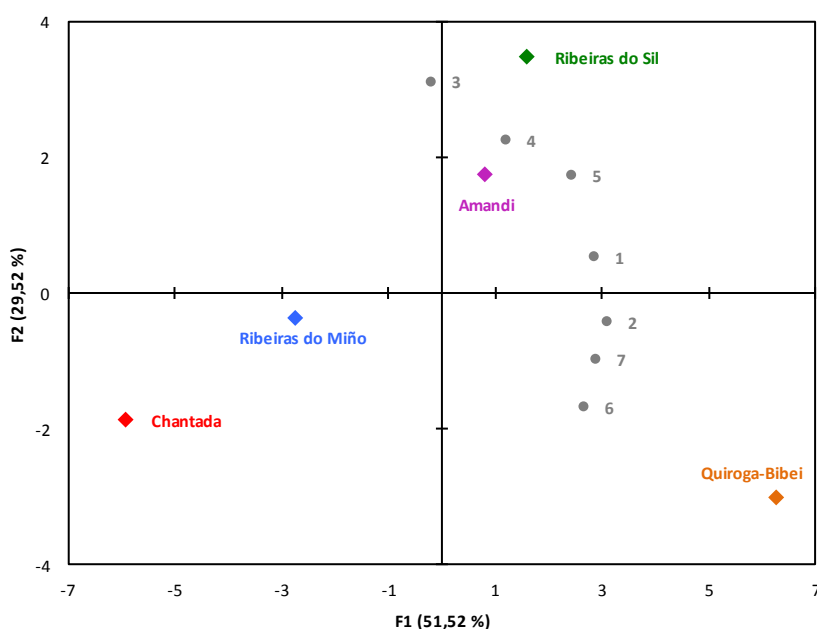


Figura 111. Análisis de componente principales (ACP) para los compuestos aromáticos ligados.

Así mismo, podemos ver que el primer componente principal (F1) acumuló el 51,51 % de la variabilidad y se caracterizó por tener en la parte positiva del eje, 2-metil y 3-metil-1-butanol (1), *E*-2-hexenal (2), *E*-2-hexenol (5), 1-octanol (6) y 2-feniletanol (8), mientras que el segundo componente principal (F2) acumuló el 29,52 % restante de la variabilidad y se caracterizó por presentar en la parte positiva del eje el *E*-3-hexenol (3) y el *Z*-3-hexenol (4).

Se ha puesto de manifiesto una vez más, que los mostos de *Mencía* procedentes de las diferentes subzonas de la Ribeira Sacra, se pueden diferenciar entre sí en función de la composición de su fracción aromática ligada. En efecto, los procedentes de la subzona Ribeiras do Sil se caracterizan de acuerdo con nuestros resultados por poseer como compuesto más relevante el *E*-3-hexenol (3) mientras que en la de Amandi destaca la presencia del *Z*-3-hexenol (4) y el *E*-2-hexenol (5) y en la de Quiroga-Bibei el 1-octanol (6), si bien en este caso la conclusión no es tan evidente.

Para finalizar el estudio de la composición aromática de la variedad *Mencía*, vamos a comparar las cinco subzonas de la Ribeira Sacra en función de su contenido aromático. Así, en primer lugar, compararemos los valores medios obtenidos para el contenido aromático total de las muestras de las cinco subzonas (Figura 112).

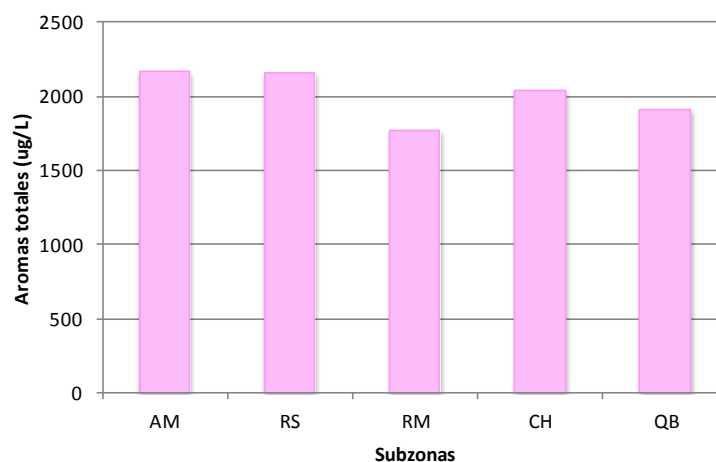


Figura 112. Comparación del contenido aromático total en las diferentes subzonas de la D.O. Ribeira Sacra en el período 2009-2012.

Como se puede ver, destaca la relativamente menor concentración de aromas en las muestras de Ribeiras do Miño frente a todas las demás y, así mismo, la gran similitud existente entre las procedentes de Amandi y Ribeiras do Sil. En cualquier caso, hay que hacer constar que los resultados pueden ser

engañosos porque –al tratarse de contenidos totales- no tienen en cuenta qué proporción del total corresponde a cada una de las fracciones aromáticas, libre y ligada.

En efecto, tal como se puede ver en la Figura 113 –en la que se presentan estos datos desglosados en función de estos dos grandes grupos de compuestos aromáticos- las diferencias entre zonas se hacen más patentes en la mayor parte de los casos.

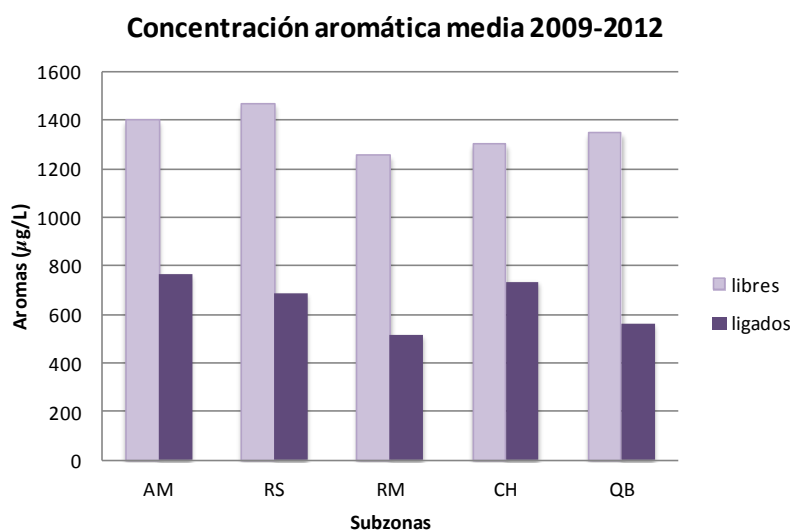


Figura 113. Comparación entre la concentración aromática total libre y ligada en las diferentes subzonas durante el período 2009-2012.

Evidentemente, en todas las subzonas fue superior el contenido de la fracción libre sobre la ligada, pudiéndose destacar que Ribeiras do Miño presenta la menor concentración para cualquiera de estas dos fracciones y que Amandi y Ribeiras do Sil no son tan similares como parecía inicialmente; así, mientras Amandi presenta mayor contenido en la fracción aromática ligada, Ribeiras do Sil es más rica en compuestos de la fracción aromática libre.

COMPOSICIÓN AMINOACÍDICA DE LA *MENCIA*

Como ya hemos dicho, los aminoácidos son una de las principales fuentes de nitrógeno en el mosto, y son necesarios para un buen crecimiento de la levadura durante la fermentación, lo que otorga calidad al vino (López y col., 2012). Distintos autores han afirmado que los niveles de algunos derivados volátiles en los vinos -muy relacionados con los procesos de metabolización de los aminoácidos por las levaduras- son dependientes de la variedad de que se trate (Ferreira y col., 2000; Hernández-Orte y col., 2002; Garde-Cerdán y col., 2009; López y col., 2012), lo que nos ha movido a estudiar la composición aminoacídica de la *Mencia* en la Ribeira Sacra; y lo haremos bajo tres ópticas diferentes: en primer lugar para dar un paso más en la caracterización de la variedad; por otro lado, para tratar de conocer si existe algún tipo de dependencia de factores ambientales sobre esta composición; y, ya por último, para estudiar la relación entre la composición aminoacídica y la composición aromática de las uvas de esta variedad.

Así, mediante cromatografía de intercambio iónico (HPLC-IC), hemos identificado un total de 32 aminoácidos; 30 de ellos, asimilables por las levaduras, los observamos a 570 nm (Figura 114) y los otros dos, la prolina y la hidroxiprolina que no son asimilables en condiciones anaeróbicas, se analizan a 440 nm (Figura 115). En la Tabla 119 presentamos la relación de aminoácidos identificados, con sus características cromatográficas, sus masas moleculares y la longitud de onda UV-vis a que fueron analizados tras su derivatización postcolumna con ninhidrina; para cada uno de ellos, junto a su identificación, se presenta su abreviatura, el número de pico en función del orden de elución, y el número de nitrógenos que cada uno de ellos posee. Debemos indicar que el compuesto de tiempo de retención 100,1 min no ha podido ser identificado, por lo que –a pesar de estar presente en todas las muestras de *Mencia* en una cantidad considerable- desconocemos su composición nitrogenada y su masa molecular, y, lamentablemente, no lo hemos podido incluir en nuestros cálculos para el contenido total de aminoácidos (TAC), contenido de nitrógeno total (TAN), y contenido de nitrógeno fácilmente asimilable (YAN).

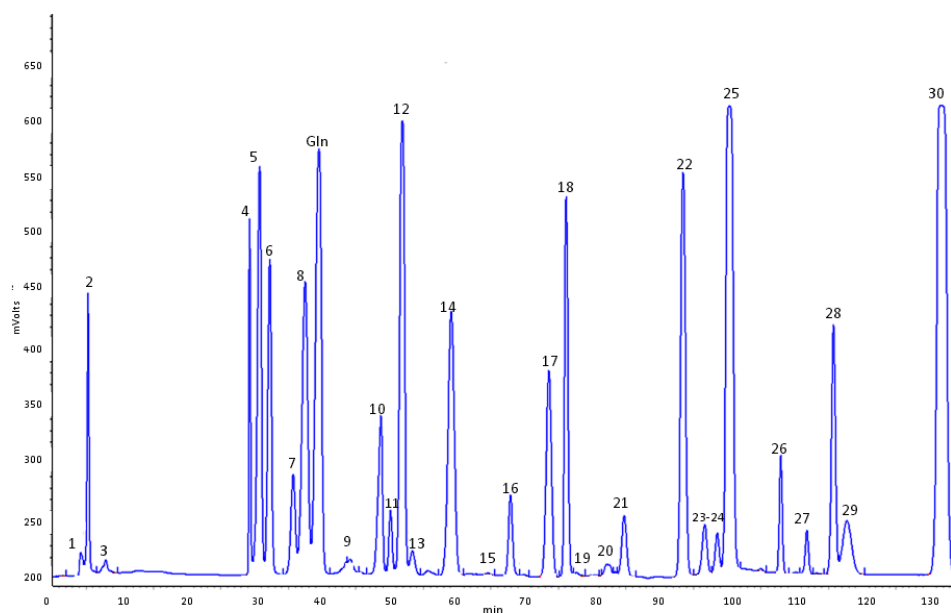


Figura 114. Aminograma tipo de los mostos de *Mencia* obtenido mediante HPLC de intercambio catiónico a 570 nm.

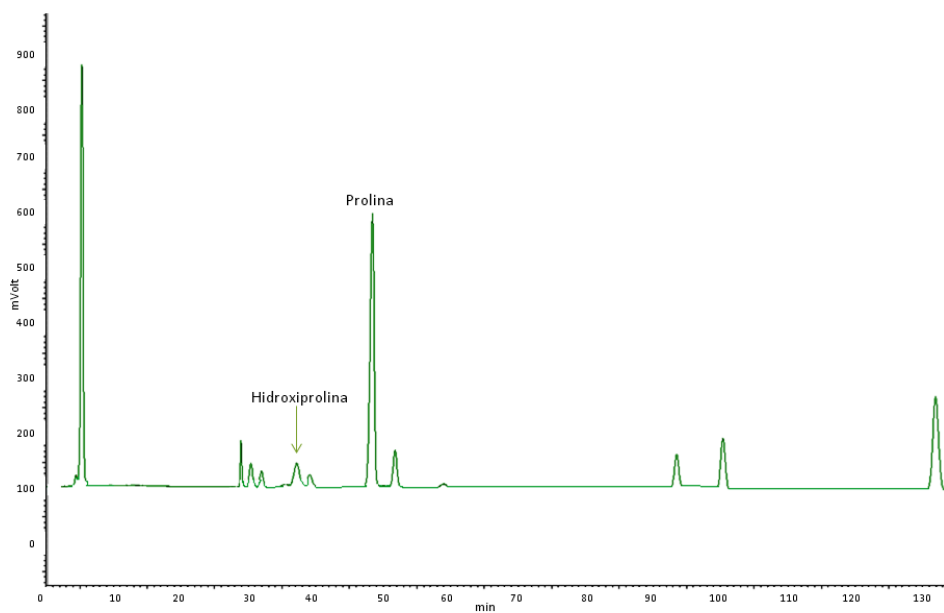


Figura 115. Aminograma tipo de los mostos de *Mencia* obtenido mediante HPLC de intercambio catiónico a 440 nm.

Tabla 119. Características de los aminoácidos separados e identificados.

Pico	t _R	Nombre	Abreviatura	PM (g/mol)	N	λ (nm)
1	4,8	L-Fenilserina	PHSER	181	1	570
2	5,1	Taurina	TAUR	125	1	570
3	7,6	L-Feniletilamina	PEA	121	1	570
4	29,0	L-Ac. Aspártico	ASP	133	1	570
5	30,5	L-Treonina	THR	119	1	570
6	32,5	L-Serina	SER	105	1	570
7	35,5	L-Asparagina	ASN	132	2	570
8	37,1	L-ácido glutámico	GLU	147	1	570
9	44,5	Sarcosina	SARC	89	1	570
10	48,6	Glycina	GLY	75	1	570
11	50,0	L-Alanina	ALA	89	1	570
12	52,1	L-Citrulina	CITR	175	3	570
13	53,3	L-α-amino-n-ácido butirico	AABA	103	1	570
14	59,0	L-Valina	VAL	117	1	570
15	65,2	L-Cystina	CYS	121	1	570
16	68,1	L-Metionina	MET	149	1	570
17	73,8	L-Isoleucina	ILE	131	1	570
18	76,6	L-Leucina	LEU	131	1	570
19	81,1	L-Tirosina	TYR	181	1	570
20	82,3	β-alanina	β-ALA	89	1	570
21	85,0	L-Phenylalanina	PHE	165	1	570
22	93,5	L-Homocysteína	HOMOCYS	135	1	570
23	97,0	γ-amino-n-ácido butirico	GABA	103	1	570
24	98,7	Ethanolamina	ETHAN	61	1	570
25	100,1	desconocido	AD			570
26	108,0	L-Ornitina	ORN	132	2	570
27	112,1	L-Lysina	LYS	146	2	570
28	116,2	L-Histidina	HIS	155	3	570
29	118,0	L-Triptófano	TRP	204	2	570
30	132,0	L-Arginina	ARG	174	4	570
31	37,2	L-Hydroxiprolina	HYPRO	131	1	440
32	48,0	L-Prolina	PRO	115	1	440

N= número de átomos de nitrógeno que posee

A partir de los cromatogramas obtenidos para cada muestra se ha calculado la concentración (mg/L) de cada uno de los aminoácidos aislados, tratándose luego estadísticamente los resultados con el objetivo de establecer las posibles relaciones entre el contenido de cada uno y los diferentes parámetros climáticos estudiados, lo que permitirá conocer así el grado de significación entre ellos. Los resultados del cálculo de la concentración se muestran en el Anexo V de esta Memoria. Por comodidad, los hemos presentado en dos tablas, recogiendo en la primera los resultados alcanzados

para los primeros 16 compuestos (Anexo V-a) y en la segunda (Anexo V-b) los 16 restantes.

En primer lugar hemos estudiado el perfil aminoacídico de los mostos de *Mencía*. Como podemos observar en la Figura 116 la *Mencía* muestra como valor medio para los cuatro años, cantidades similares de prolina y arginina (450 mg/L). Se trata de los aminoácidos libres más comunes en el mosto, siendo la primera un aminoácido no asimilable por la levadura en condiciones anaeróbicas (López y col., 2012), mientras que la arginina es utilizada como principal fuente de nitrógeno por la levadura durante la fermentación (Bisson, 1991) por lo que su contenido es fundamental para garantizar este proceso y, por tanto, la calidad final del vino. Destaca además la citrulina como segundo aminoácido asimilable más representativo en esta variedad por lo que a su concentración se refiere (194,24 mg/L), siendo la treonina, el ácido glutámico y la homocisteina con 81,04, 68,18, 62,08 mg/L, respectivamente, los aminoácidos más abundantes tras los anteriores.

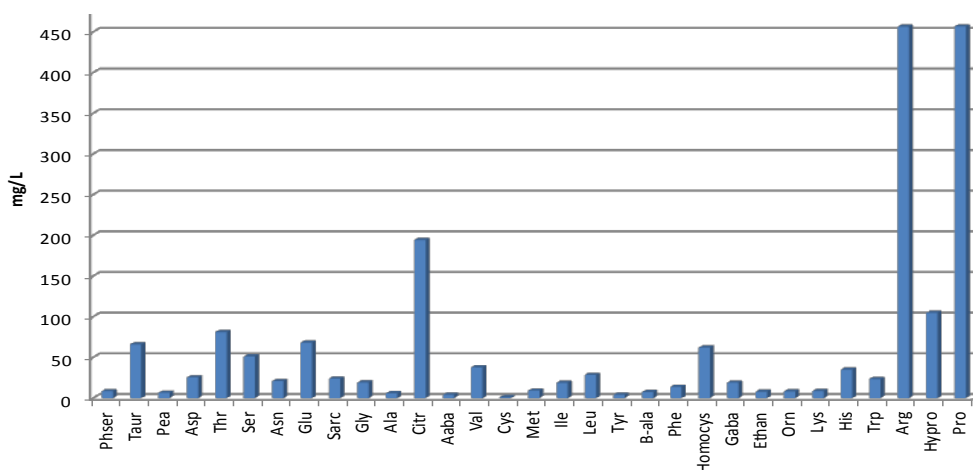


Figura 116. Perfil aminoacídico de la variedad *Mencía*.

En la Tabla 120 se muestran los valores promedio de los aminoácidos identificados en la *Mencía* junto con el rango de concentración en el que se encuentran en otras variedades de vid, lo que permite destacar el enorme contenido de citrulina en la *Mencía* si lo comparamos con los valores

encontrados en bibliografía para otras variedades de vid. Lo mismo sucede para el triptófano, pero en menores proporciones. Destacar quizás también, el contenido de glicina, con valores próximos a los máximos en otras variedades.

Tabla 120. Concentración de aminoácidos libres y derivados (mg/L) identificados en la *Mencia* y comparación con otros cultivares de vid.

Aminoácidos		<i>Mencia</i>	Rango de concentración	Referencias
L-Fenilserina	Phser	8,38	nd	
Taurina	Taur	65,9	nd	
L-Feniletilamina	Pea	6,46	nd	
L-Ac. Aspártico	Asp	25,36	10-138	1,2,3,4,5,6,8,9,10,11
L-Treonina	Thr	81,04	9-284	1,2,3,4,5,6,8,9,10,11
L-Serina	Ser	51,18	13-330	1,2,3,4,5,6,9,10,11
L-Asparagina	Asn	20,88	1-171	3,5,6,9,11
L-ácido glutámico	Glu	68,18	27-454	1,3,4,5,6,7,8,9,10,11
Sarcosina	Sarc	23,86	nd	
Glicina	Gly	19,2	1-20	3,5,6,8,10
L-Alanina	Ala	5,82	10-227	1,2,3,4,5,6,8,9,10,11
L-Citrulina	Citr	194,24	0,1-83	2,3,5,10
L- α -amino-n-ácido butírico	Aaba	4,08	nd	
L-Valina	Val	37,74	7-116	1,2,3,4,5,6,8,9,10
L-Cystina	Cys	1,02	1-8,2	6,1
L-Metionina	Met	9,1	1-33	2,3,5,6,8,9,10
L-Isoleucina	Ile	18,78	1-117	1,2,3,5,6,8,9,10,11
L-Leucina	Leu	28,42	2-160	1,2,3,5,6,8,9,10,11
L-Tirosina	Tyr	3,94	2-33	2,3,5,6,8,9,10
β -alanina	B-ala	7,3	nd	
L-Phenylalanina	Phe	13,62	2,8-138	2,3,5,6,8,9,10,11
L-Homocysteína	Homocys	62,08	nd	
γ -amino-n-ácido butírico	Gaba	18,9	nd	
Ethanolamina	Ethan	7,82	nd	
L-Ornitina	Orn	8,12	0,1-27,2	2,3,5,8,10
L-Lysina	Lys	8,68	0,7-45	2,3,5,6,8,9,10
L-Histidina	His	35,04	5-197	2,3,5,6,8,9,10,11
L-Triptófano	Trp	23,4	0,2-11	5
L-Arginina	Arg	456,46	20-2322	1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11
L-Hidroxiprolina	Hypro	104,84	nd	
L-Prolina	Pro	456,6	9-2257	1,2,3,4,6,7,8,9,10,11

1. Ough y Bell (1980), 2. Huang y Ough (1989), 3. Sponholz (1991), 4. Delás (1993), 5. Henschke y Jiranek (1993), 6. Spayd y col. (1994), 7. Sapayd y Andersen-Bagge (1996), 8. Treeby y col. (1998), 9. Hernández-Orte y col. (1999), 10. Miele y col. (2000), 11: conradie (2001); nd: no disponible.

Una vez conocido el perfil aminoacídico de la *Mencia*, calculado a partir de los valores medios del contenido en aminoácidos para el conjunto de la Ribeira Sacra durante los cuatro años de estudio, hemos realizado el de cada una de nuestras muestras en función de su procedencia geográfica. Los resultados se muestran en la Figura 117, en la que se puede apreciar la existencia de algunas diferencias entre subzonas en cuanto al contenido en algún aminoácido concreto. Destacar, si acaso, la mayor concentración de prolina en la subzona de Ribeiras do Sil y de arginina y citrulina en la de Chantada. Por el contrario, los valores más bajos para estos tres aminoácidos

se observan en la subzona de Chantada en el caso de la prolina y en la subzona de Amandi para los otros dos aminoácidos.

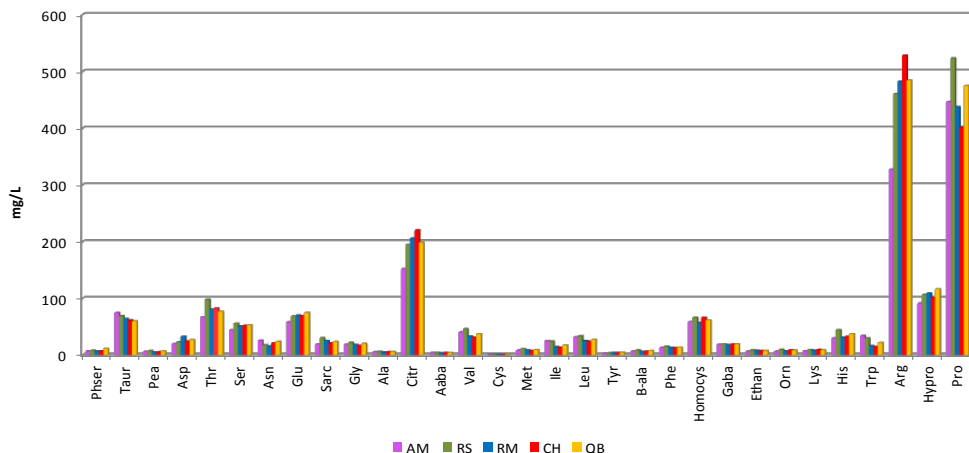


Figura 117. Representación gráfica del perfil aminoacídico de cada subzona.

En la Tabla 121, se muestra el resultado obtenido para el cálculo del contenido total de aminoácidos (TAC), el contenido nitrogenado total (TAN), el contenido de nitrógeno fácilmente asimilable (YAN) y el contenido total de aminoácidos azufrados (TAS) para cada subzona y año. Como se puede ver, se observan diferencias entre subzonas y años en cuanto al contenido en aminoácidos totales, con valores que van desde los 1.168,66 mg/L (Amandi, 2009) a los 3.349,46 mg/L (Amandi, 2010). La subzona con mayor valor medio de TAC para las cuatro campañas, ha sido Ribeiras do Sil (1.947,89 mg/L), a la que han seguido Ribeiras do Miño, Chantada, Amandi y Quiroga-Bibeí con 1.947,9, 1.910,3, 1.883,6 y 1.796,6 mg/L, respectivamente. Spayd y Andersen-Bagge, (1996) encontraron valores de TAC entre 1.000 y 2.000 mg/L para distintas variedades de vid, obteniendo los valores más elevados para la *Gewurztraminer*, lo que sitúa a la *Mencía* en los límites de las variedades con mayor contenido en TAC, con la precaución a que nos obliga el hecho de estar comparando una variedad tinta con una rosada.

Tabla 121. Contenido en TAC, TAN, YAN y TAS para cada subzona y año.

mg/L		TAC	TAN	YAN	TAS
AMANDI	2009	1168,7	194,8	143,6	0
	2010	3349,5	572,2	482,3	3
	2011	1614,2	289,7	234,1	0,8
	2012	1402	256,6	214,7	1,6
media \pm SD		1883,6\pm994,1	328,3\pm167,3	268,7\pm147,6	1,4\pm1,2
R. DO Sil	2009	2526,8	473,2	401,4	0,9
	2010	2023,8	361,6	300,7	1,2
	2011	1645,1	283,3	220,6	0,8
	2012	1595,9	287,6	239	1,8
media \pm SD		1947,9\pm430,7	351,5\pm88,8	290,4\pm81,5	1,2\pm0,5
R. DO Miño	2009	1859,7	355,2	301,1	0,6
	2010	1669,5	323,1	276,4	0,4
	2011	2392,9	434,5	361,9	1,5
	2012	1719,2	323,2	274,5	1,8
media \pm SD		1910,3\pm331,6	359,0\pm52,5	303,5\pm40,8	1,1\pm0,7
CHANTADA	2009	2057,2	403,9	356,1	0,5
	2010	1814,2	350,4	299,9	0,4
	2011	2044,2	388	326,5	0,8
	2012	1721,4	336,9	295,1	1,9
media \pm SD		1909,3\pm167,7	369,8\pm31,4	319,4\pm28,1	0,9\pm0,7
Q-BIBEI	2009	1697,3	326,1	279,9	0,4
	2010	1730,2	335,7	292,9	0,2
	2011	2127,2	387,2	321,6	1,3
	2012	1631,8	315,4	273,2	1,5
media \pm SD		1796,6\pm224,1	341,1\pm31,8	291,9\pm21,4	0,9\pm0,6

TAC: Contenido total de aminoácidos; **TAN:** contenido nitrogenado total; **YAN:** contenido de nitrógeno fácilmente asimilable; **TAS:** contenido total de aminoácidos azufrados.

Por lo que respecta a los valores obtenidos para el TAN, calculado en la forma que hemos indicado en el apartado de Material y métodos, se observa que se sitúan entre los 328,35 mg/L de la subzona de Amandi hasta los 369,81 de la subzona de Chantada. Comparando de nuevo con los valores obtenidos por Spayd y Andersen-Bagge (1996) para variedades europeas, para las que observan que se distribuyen dentro del rango que va desde los 156 mg/L a los 400 mg/L alcanzados, de nuevo, por la *Gewurztraminer* (la *Semillon*, *Chardonnay* y *Sauvignon blanc* presentan valores entre 236 y 247 mg/L), vemos que también son más bajos que los encontrados por nosotros para la *Mencia*. En variedades tintas como la *Pinor noir* o la *Cabernet Sauvignon* encontraron valores de 236 y 115 mg/L, respectivamente, que están una vez más por debajo de los encontrados para la *Mencia*. En cuanto al

contenido en nitrógeno fácilmente asimilable (YAN), considerado como un nutriente esencial para las levaduras (Henschke y Jiranek, 1993), hemos encontrado valores situados entre los 268,7 mg/L de Amandi y los 319,4 mg/L de Chantada, muy por encima del umbral de 140 mg/L establecido por Bell y Henschke (2005) para garantizar un buen desarrollo de la fermentación. Si nos fijamos ahora en los valores obtenidos para el TAS, parámetro que estima los problemas de reducción en el vino mediante el cálculo de la cantidad de aminoácidos azufrados como la cisteína, debemos indicar que la *Mencia* presenta valores medios entre 0,87 y 1,35 mg/L, que llegan a ser inapreciables en muchos años; es el caso de Amandi en el año 2009.

Resulta de especial interés este elevado contenido en aminoácidos que presenta la *Mencia*, pues, como se sabe, contenidos insuficientes de aminoácidos no azufrados pueden constituir un riesgo para los mostos durante la fermentación ya que el consumo de cisteína por parte de la levadura provoca la liberación de H_2S y, en consecuencia, la pérdida de calidad del vino (Henschke y Jiranek, 1993), pues, como se sabe el H_2S es un compuesto altamente reactivo que se puede combinar con otros componentes presentes en el vino para formar derivados volátiles azufrados (Beltran y col. 2005).

En la Figura 118 mostramos gráficamente la comparación de los parámetros TAC, TAN, TAS y YAN en las diferentes subzonas de la D.O. Ribeira Sacra. Como se puede observar, existe una importante uniformidad entre las subzonas en función de estos contenidos, destacando por sus escasísimos valores los correspondientes al contenido total de aminoácidos azufrados, una característica de interés para nuestros mostos. Por lo demás, y dentro de esta uniformidad que resaltamos, decir que el mayor contenido en TAC se obtuvo en Ribeiras do Sil y el menor en Quiroga-Bibei, y que para TAN y YAN los mayores valores se observan en la subzona de Chantada y los menores en la de Amandi.

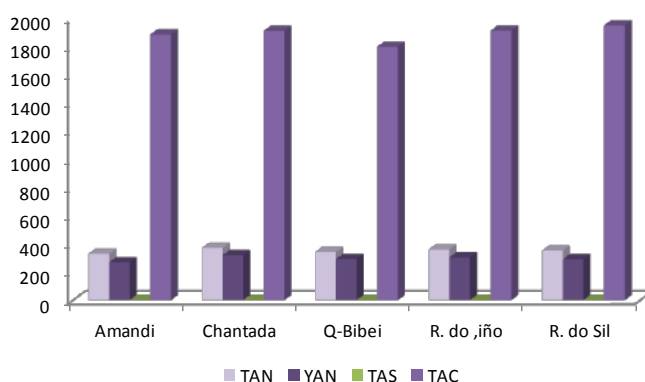


Figura 118. Promedio de los valores de TAN, YAN, TAS y TAC por subzona para el periodo 2009-2012.

A lo largo de los últimos años, numerosos autores, entre ellos Bisson y Butzke, (2000) y Taillandier *y col.* (2007), han estudiado la relación entre los aminoácidos y los parámetros químicos clásicos de los mostos, y se ha venido aceptando la existencia de correlación con alguno de ellos; en nuestro caso no ha sido así, y de hecho solo la hemos encontrado –y moderada, $R^2=0,6779$ – con el °Brix (Anexo III).

Con el objetivo de profundizar sobre la influencia que el ambiente ejerce sobre la composición aminoacídica de la *Mencia*, hemos abordado un análisis de varianza (ANOVA).

Los resultados del ANOVA (Anexo VI) indican que el factor año presenta significación para trece aminoácidos (40,63 %), siendo muy alta ($p < 0.001$) para siete de ellos, TAUR, PEA, AABA, CYS, TYR, β -ALA e HYPRO, y media ($p < 0.05$) para los seis restantes, MET, GABA, ATHAN, ORN, LYS y para el contenido total de aminoácidos azufrados (TAS). El factor subzona solo ha dado significación alta ($p < 0.01$) para la taurina (TAU). En cuanto a la exposición, decir que solo ha mostrado una significación media para el AABA y la ETHAN, aminoácidos que a su vez también han obtenido diferencias significativas con la interacción subzona por año (SxA). El resto de factores no ha mostrado diferencias significativas para ningún aminoácido, lo que parece indicar que los factores ambientales no ejercen una incidencia tan elevada como lo hacen en el caso de los compuestos polifenólicos y aromáticos discutidos en esta memoria.

En este sentido, nuestros resultados concuerdan con los de autores como Buttrose *y col.*, (1971) e Ingledew *y col.*, (1987) que coinciden en afirmar que –en efecto– los aminoácidos no se ven tan influenciados por los parámetros ambientales como por los procesos de elaboración del vino y la variedad, una posición avalada también por muchos otros estudios (Bell y Henschke, 2005; Garde-Cerdán *y col.*, 2009; Lee y Shreiner, 2010; Oliva *y col.*, 2011) que señalan la incidencia de algunos factores como el suelo, la fertilización, los sistemas de cultivo o el estado sanitario de la viña y el uso de fungicidas, y los estados de maduración como principales modificadores de la concentración de compuestos nitrogenados en la uva.

Pero, como hemos mencionado, la disponibilidad de nitrógeno tiene –entre otros– un importante efecto sobre el metabolismo de las levaduras al dar lugar a la formación de compuestos volátiles y no volátiles, que inciden de forma fundamental en las cualidades organolépticas del vino (Bell y Henschke, 2005). Así, la calidad y el contenido en nitrógeno disponible para la levadura afectan a muchos de los compuestos volátiles que contribuyen al aroma final del vino, de forma fundamental al ácido acético, los alcoholes superiores, los ácidos grasos de cadena media y corta y sus ésteres etílicos, y los ésteres de acetato (Carrau *y col.*, 2008). Por esta razón, hemos realizado un análisis de correlación entre los aminoácidos y los aromas identificados (resultados mostrados en el Anexo VII). Los resultados obtenidos permiten deducir que 13 compuestos de la fracción aromática libre y 26 de la fracción ligada han mostrado algún tipo de correlación con al menos un aminoácido, y que han sido los alcoholes superiores, los compuestos C6 y los ácidos grasos los que mayor correlación han mostrado. Entre los de la fracción libre destacan el *E*-2-hexenoico y el 2-etil-1-hexanol por mostrar correlación negativa para el primero y positiva para el segundo con 5 aminoácidos y el 2-metil-1-butanol, alcohol que muestra correlación negativa con cuatro de ellos. En el caso de la fracción ligada, podemos destacar el *E*-2-hexenal, el 1-octen-3-ol y el benzaldehído por dar correlación positiva con cinco aminoácidos, el linanol que, por su parte, ha presentado correlación negativa con seis, y el 2-feniletanol que también muestra correlación –esta vez positiva– con otros seis aminoácidos. En la Tabla 122, mostramos la significación obtenida para la

correlación entre los aromas y los valores de TAC, TAN, YAN y TAS obtenidos en los mostos de *Mencia*.

Tabla 122. Significación obtenida tras el análisis de correlaciones entre la fracción libre y ligada de los aromas y los parámetros TAC, TAN, YAN y TAS.

Familia	Libres	TAC	TAN	YAN	TAS
Alcohol	2-metil-1-butanol				(-)*
C6	1-hexanol				*
Alcohol	2-etil-1-hexanol				*
Ác. Graso	E-2-hexenoico		(-)*	(-)**	
Familia	Ligados	TAC	TAN	YAN	TAS
C6	E-2-hexenal				*
C.Carbónil	Benzaldehído		*	**	
Terpeno	linalol	(-)*	(-)*		
Alcohol	2-feniletanol	*			
C13	3hid-β-damascona	(-)*	(-)*		(-)*
Fenol	Vanillina	*	*	**	
Fenol	Metilvanillato			**	

Los asteriscos *, **, *** indican el grado de significación $P < 0.05$, $P < 0.01$, $P < 0.001$ respectivamente; (-): correlación negativa.

En cuanto a las correlaciones obtenidas para el contenido total de aminoácidos (TAC) se puede observar que han mostrado correlación cuatro aromas: el linalol, la 3-hidroxi-β-damascona, el 2-feniletanol y la vainillina, correlación que ha sido negativa en los dos primeros casos y positiva en los otros dos. En el caso del contenido nitrogenado total (TAN) se ha dado una correlación positiva para 3 compuestos aromáticos (E-2-hexenol, Linalol y 3-hidroxi-β-damascona) y una correlación negativa para el ácido graso E-2-hexenoico.

Si observamos las correlaciones obtenidas para el contenido de nitrógeno fácilmente asimilable (YAN), podemos destacar que muestran correlación positiva con tres aromas (benzaldehído, vainillina y metilvanillato) y negativa con el E-2-hexenoico.

Han sido cinco los aromas que han mostrado correlación con el contenido total en aminoácidos azufrados (TAS), un dato a considerar por los pocos beneficios que –como ya comentamos– tiene este parámetro sobre la calidad del vino. Han obtenido una correlación positiva dos compuestos C6 y un alcohol (1-hexanol, E-2-hexenal y 2-etil-1-hexanol) y una correlación negativa el alcohol 2-metil-1-butanol y el C13-Norisoprenoide 3-hidroxi-β-

damascona. De tal modo que un aumento o disminución del TAS podría aumentar o disminuir el contenido de estos compuestos aromáticos.

Podemos concluir en esta primera contribución al estudio aminoacídico y a la correlación entre aminoácidos y aromas, que los mostos de *Mencia* poseen una importante cantidad de YAN, uno de los parámetros más importantes a considerar por su contribución a una fermentación exitosa, lo que, evidentemente, va a repercutir en el perfil aromático de los vinos, de forma fundamental en lo que se refiere a aromas florales y frutales; en efecto, los resultados muestran que la formación de estos compuestos, que dan lugar a este tipo de aromas, están muy relacionados con la concentración inicial de nitrógeno en los mostos de *Mencia*. En futuros estudios se podría profundizar más en este campo e incluso realizar análisis genéticos que ayuden a esclarecer y a confirmar estos datos obtenidos en relación con la correlación de estas dos grandes familias de compuestos.



CONCLUSIONES

De los resultados alcanzados en este estudio sobre la composición bioquímica de la variedad *Mencia* y de los efectos que sobre ella ejerce el *terroir*, podemos sacar las siguientes conclusiones:

1. En el proceso de caracterización del clima y los suelos de la Ribeira Sacra –y durante el estudio de la fenología del cultivar *Mencia* en las cinco subzonas de la D.O.- hemos podido constatar que los datos proporcionados por las estaciones de MeteoGalicia no reflejan fielmente las condiciones del clima en el viñedo, lo que obliga a instalar registradores de temperatura y humedad en las propias parcelas de estudio.
2. La temperatura media (T_a) anual de la Ribeira Sacra es de 12,9 °C, siendo la temperatura efectiva media (T_e) de 17,5 °C con un rango de valores que van desde los 17,1 °C de Chantada a los 18,2 °C de Amandi. Las máximas absolutas se alcanzan siempre en las zonas más bajas, lo que pone de relieve el potencial de las zonas altas para hacer frente al cambio climático.
3. En la Ribeira Sacra, la probabilidad de heladas en la fase inicial del ciclo vegetativo se ha mostrado escasa, lo que minimiza el riesgo de problemas serios al viñedo.
4. La precipitación anual media (P_a) en la D.O. es de 855 mm, mientras que la precipitación efectiva media (P_e) es de 281 mm (entre los 245 mm de Amandi hasta los 322 de Ribeiras do Miño), observándose cierta variabilidad espacial y temporal así como períodos de escasez de precipitación en la época estival. En general la distribución de las precipitaciones a lo largo del año resulta muy adecuada para el cultivo de la vid y la obtención de un producto final de calidad.
5. Los valores obtenidos para los índices de Huglin, Winkler y del Frío Nocturno son altamente positivos para la elaboración de vinos de calidad, pues la combinación de días cálidos con noches frescas, favorece una óptima maduración de la uva.

6. El ciclo vegetativo medio de la *Mencia* en la Ribeira Sacra es de 181 días, siendo en la subzona de Amandi donde se produce antes la maduración (mayor número de Grados Día Acumulados) y en las de Ribeiras do Sil, Chantada y Ribeiras do Miño, donde la *Mencia* presenta el ciclo más largo.

7. Los suelos poseen, mayoritariamente, texturas gruesas franco-arenosas, con mayor pedregosidad a medida que se profundiza en ellos, con elevados contenidos en materia orgánica y con relaciones C/N relativamente bajas, lo que puede suponer problemas con el exceso de vigor y limitar la calidad del fruto. Debemos destacar que los niveles de K son bajos, estando más del 50 % de las muestras por debajo del umbral de referencia para la saturación en este catión de cambio.

8. Existen claras diferencias significativas entre los suelos de las distintas subzonas, presentando los de Amandi y Ribeiras do Sil propiedades fisicoquímicas similares y distintas a los de las demás subzonas.

9. Hemos caracterizado bioquímicamente la variedad *Mencia* de la Ribeira Sacra, logrando separar e identificar un total de 47 derivados fenólicos (19 antocianos -3 de ellos de manera tentativa- 12 flavonoles, 5 flavan-3-oles, 9 ácidos hidroxicinámicos y 2 estilbenos), 71 compuestos aromáticos (24 libres y 47 ligados) y 32 aminoácidos.

10. Para cuatro familias de compuestos fenólicos (todas excepto antocianos) la subzona de Ribeiras do Sil obtiene las mayores concentraciones, junto con la de Amandi en el caso de los estilbenos; debemos indicar que Amandi presenta los contenidos más elevados en *t*-resveratrol. Por su parte, la subzona de Quiroga-Bibei es la que mayor contenido en antocianos presenta.

11. Por lo que respecta a los compuestos aromáticos, decir que Ribeiras do Sil presenta el contenido más elevado para la fracción aromática libre total, para los C6 libres y para los fenoles, ácidos grasos, terpenos y compuestos carbonílicos de la fracción ligada. Quiroga-Bibei presenta el mayor contenido de ácidos grasos, terpenos, alcoholes y compuestos carbonílicos de la fracción libre; Amandi el mayor contenido en la fracción aromática ligada total y para

los C6 y los alcoholes de esta fracción, y Chantada el mayor en C13-norisoprenoides y ésteres de la fracción aromática ligada.

12. Las mayores concentraciones de aminoácidos se obtuvieron en la subzona de Ribeiras do Sil para el Contenido Total de Aminoácidos (TAC) y en la de Chantada para el contenido Total de Aminoácidos Nitrogenados (TAN) y para el contenido de Nitrógeno Fácilmente Asimilable (YAN).

13. De los análisis de varianza (ANOVA) se deduce la existencia de un elevado nivel de significación del año y la subzona para todas y cada una las familias de compuestos fenólicos y para los compuestos aromáticos (superior para los libres que para los ligados), lo que revela la influencia del *terroir* sobre la composición fenólica y aromática de la *Mencía* en la Ribeira Sacra. En el caso de los aminoácidos solo el factor año ha mostrado esta elevada significación.

14. Del estudio realizado para determinar el efecto de distintos factores climáticos y orográficos en la composición bioquímica de la *Mencía*, se puede deducir que las parcelas con exposición SO o S, Te entre 17,5 y 19 °C y que estén situadas entre los 350 y los 450 m de altitud, son las más adecuadas para la obtención de vinos con elevada concentración de todas y cada una de las familias de derivados fenólicos estudiadas y de aromas libres y ligados, por más que en este último caso las exigencias de Te están en el límite inferior del rango propuesto. La existencia de valores del Índice del Frío Nocturno por debajo de 12,5 °C y/o amplitudes térmicas medias no superiores a los 18 °C, supondría una ventaja añadida.

15. El efecto de las variaciones de la altitud y la exposición es de tal magnitud que en el ámbito de la Ribeira Sacra existe una gran diversidad de topoclimas que los viticultores pueden aprovechar para adaptar sus viñedos al cambio climático, bien sea trasladándolos hacia zonas más favorables, bien introduciendo nuevas variedades mejor adaptadas a las nuevas condiciones climáticas.

16. Esta adaptación del viñedo a los distintos topoclimas de la Ribeira Sacra permitirá a los viticultores la elaboración de vinos en función de las

características deseadas; en este sentido, el mayor o menor contenido en antocianos permitirá obtener vinos con distintos matices cromáticos, más armónicos y con distintas posibilidades de envejecimiento en barrica, cualidades que también podrán aportar los flavonoles; los derivados hidroxicinámicos y los flavan-3-oles aportarán características organolépticas y aromáticas a los vinos y los estilbenos –y algún flavonol e hidroxicinámico– efectos beneficiosos para la salud por su elevada capacidad antioxidante.

17. Así mismo, y aunque en general los mostos de la Ribeira Sacra se caracterizan por poseer notas de hoja verde, cítricas, de fruta madura, dulces y frescas junto a notas de cuero y regaliz, esta enorme diversidad climática permitirá la adaptación del viñedo a aquellas zonas con mayores posibilidades de síntesis de unos compuestos aromáticos u otros y potenciar así las fracciones aromáticas responsables de aquellos aromas apetecidos para los vinos.



BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFIA

- Abott, Y.A., Coombe, B.G., Sefton, M.A. y Williams, P.J.** (1989) Composition of Shiraz grapes in relation to the quality of table wine. En: Actualités Oenologiques 89. Eds. P. Ribéreau-Gayon, A. Lonvaud. Bourdeaux (France).
- Adams, D.O.** (2006) Phenolics and Ripening in Grape Berries. American Journal of Enology and Viticulture, 57: 249-256.
- Adrian, M., Jeandet, P., Veneau, J., Weston, L.A. y Bessis, R.** (1997) Biological activity of resveratrol, a stilbenic compound from grapevines, against *Botrytis cinerea*, the causal agent for gray mold. Journal of Chemical Ecology, 23: 1689-1702.
- Alén- Ruiz, F., García-Falcón, M.S., Pérez-Lamela, M.C., Martínez-Carballo, E. y Simal-Gándara, J.** (2009) Influence of major polyphenols on antioxidant activity in *Mencia* and Brancellao red wines. Food Chemistry, 113: 53-60.
- Ali, K., Maltese, F., Hae-Choi, Y. y Verpoorte, R.** (2010) Metabolic constituents of grapevine and grape-derived products. Phytochemistry Reviews, 9: 357-378.
- Allen, M.S., Lacey M.J. y Boyd, S. J.** (1994) Determination of Methoxypyrazines in Red Wine by Stable Isotope Dilution Gas Chromatography-Mass Spectrometry. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 42: 1734-1738.
- Amerine, M.A.** (1956) The maturation of wine grapes. Wines and Vines, 37: 27-32.
- Amerine, M.A., Berg, R.E., Kunkel, C.S., Ough, V.I. y Singleton A.D.** (1980) The Technology of Wine Making. 4th ed. AVI Publishing Company, Inc., Westport, Connecticut (USA).
- Amerine, M.A. y Ough, C.S.** (1974) Wine and Must Analysis. Wiley-Interscience. Ed. John Wiley & Sons. New York (USA).
- Amerine, M.A. y Winkler, A.J.** (1944) Composition and quality of musts and wine of California grapes. Hilgardia, 15: 493-673.

- Añón, A., López, J.F., Hernando, D., Orriols, I., Revilla, E. y Losada, M.M.** (2014) Effect of five enological practices and of the general phenolic composition on fermentation-related aroma compounds in Mencia young red wines. *Food Chemistry*, 148: 268-275.
- Arias-Gil, M., Garde-Cerdán, T. y Ancín-Azpilicueta, C.** (2007) Influence of addition of ammonium and different amino acid concentrations on nitrogen metabolism in spontaneous must fermentation. *Food Chemistry*, 103: 1312-1318.
- Baderschneider, B. y Winterhalter, P.** (2001) Isolation and Characterization of Novel Benzoates, Cinnamates, Flavonoids, and Ligands from Riesling Wine and Screening for Antioxidant Activity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49: 2788-2798.
- Baggiolini, M.** (1952) Les stades repères dans le développement annuel de la vigne et leur utilisation pratique. *Revue Romande d'Agriculture, de Viticulture et d'Arboriculture*, 8: 4-6.
- Baldi, A., Romani, A., Mulinacci, N., Vincieri, F.F. y Casetta, B.** (1995) HPLC/MS Application to Anthocyanins of *Vitis vinifera* L. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 43: 2104-2109.
- Baumes, R., Wirth, J., Bureau, S., Günata, Y. y Razungles A.** (2002) Biogenesis of C13-norisoprenoid compounds: experiments supportive for an apo-carotenoid pathway in grapevine. *Analytica Chimica Acta*, 458: 3-14.
- Bavaresco, L., Pezzutto, S., Gatti, M. y Mattivi, F.** (2007) Role of the variety and some environmental factors on grape stilbenes. *Vitis*, 46: 57-61.
- Bayonove, C., Baumes, R., Crouzet, J. y Günata, Z.** (2003) Aromas. En: *Enología: fundamentos científicos y tecnológicos*. Ed. Mundi Prensa, Madrid (España).
- Beecher, G.R.** (2003) Overview of dietary flavonoids: Nomenclature, occurrence and intake. *The Journal of Nutrition*, 133: 3 248S-3254S.
- Belancic, A., Agosin, E.** (2009) Aromas varietales: Influencia de ciertas prácticas vitícolas y enológicas. [en línea]. Dirección URL: <<http://www.centroaromas.cl>>. [Consulta: 17-mayo-2014].

- Belancic, A., Agosin, E., Ibacache, A., Bordeu, E., Baumes, R., Razungles, A. y Bayonove, C.** (1997) Influence of sun Exposure on the Aromatic Composition of Chilean Muscat Grape Cultivars Moscatel de Alejandría and Moscatel Rosada. *American Journal of Enology and Viticulture*, 48: 181-186.
- Belitz, H. D., Grosch, W. y Schieberle, P.** (2009) Food Chemistry. 4th revised and extended edition. Food Chemistry. 4ª ed. (Ed. H.D., Belitz, W., Grosch y P. Schieberle). Springer-Verlag. Berlin (Germany).
- Bell, S.J. y Henschke, P.A.** (2005) Implications of nitrogen nutrition for grapes, fermentation and wine. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 11: 242-295.
- Bell, S.J. y Robson, A.** (1999) Effect of Nitrogen Fertilisation on Growth, Canopy Density and Yield of *Vitis vinifera* L. cv. Cabernet Sauvignon. *American Journal of Enology and Viticulture*, 50: 351-358.
- Beltran, G., B. Esteve-Zarzoso, N. Rozes, A. Mas, y J.M. Guillamon.** (2005) Influence of the Timing of Nitrogen Additions During Synthetic Grape Must Fermentations on Fermentation Kinetics and Nitrogen Consumption. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53: 996-1002.
- Bely, M., Rinaldi, A. y Dubourdieu, D.** (2003) Influence of assimilable nitrogen on volatile acidity production by *Saccharomyces cerevisiae* during high sugar fermentation. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 96: 507-512.
- Bergqvist, J., Dokoozlian, N.K. y Ebisuda, N.** (2001) Sunlight Exposure and Temperatura Effects on Berry Growth and Composition of Cabernet Sauvignon and Grenache in the Central San Joaquín Valley of California. *American Journal of Enology and Viticulture*, 52: 1-7.
- Bisson, L.F.** (1991) Influence of nitrogen on yeast and fermentation of grapes. Proceedings of the International Symposium on Nitrogen in Grapes and Wine, Seattle. American Society for Enology and Viticulture: Davis, California (USA): 78-89.
- Bisson, L. y Butzke, C.E.** (2000) Diagnosis and Rectification of Stuck and Sluggish Fermentations. *American Journal of Enology and Viticulture*, 51: 168-177.

- Blanco, P., Miras-Avalos, J.M., Pereira, E., Fornos, D. y Orriols, I.** (2014) Modulation of chemical and sensory characteristics of red wine from *Mencía* by using indigenous *Saccharomyces cerevisiae* yeast strains. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*, 48: 63-74.
- Blanco-Ward, D., García, J.M. y Jones, G.V.** (2007) Spatial climate variability and viticulture in the Miño River Valley of Spain. *Vitis*, 46: 63-70.
- Blouin, J. y Guimberteau, G.** (2004) *Maduración y madurez de la uva*. Madrid: Ed. Mundi-Prensa. Madrid (España).
- B.O.E.** (2010) Disposición 3013 del MARM del 24 de febrero de 2010. Resolución del 2 de diciembre de 2010 de la Dirección Xeral de Industria e Mercados Alimentarios por la que se publica la Orden del 29 de septiembre de 2009 por la que se modifica el Reglamento de a Denominación de Origen Ribeira Sacra y su Consejo Regulador. 48: 18102-18120.
- Boidron, J.M.** (1978) Relation entre les substances terpéniques et la qualité du raisin (Rôle de *Botrytis cinerea*). *Annales de Technologie Agricole*, 27: 141-145.
- Bonnardot, V., Planchon, O., Carey, V. y Cautenet S.** (2002) Diurnal Wind, Relative Humidity and Temperature Variation in the Stellenbosch-Groot Drakenstein Wine-Growing Area. *South African Journal of Enology and Viticulture*, 23: 62-71.
- Boss, P.K., Davies, C. y Robinson, S.P.** (1996a) Expression of anthocyanin biosynthesis pathway genes in red and white grapes. *Plant Molecular Biology*, 32: 565-569.
- Boss, P.K., Davies, C. y Robinson, S.P.** (1996b) Analysis of the expression of anthocyanin pathway genes in developing *Vitis vinifera* L. cv. Shiraz grape berries and the implications for pathway regulation. *Plant Physiology*, 111: 1059-1066.
- Bramley, R.G.V., Ouzman, J. y Boss, P.K.** (2011) Variation in vine vigour, grape yield and vineyard soils and topography as indicators of variation in the chemical composition of grapes, wine and wine sensory attributes. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 17: 217-229.

- Brouillard, R. y Dangles, O.** (1994) Flavonoids and flower colour. En: The Flavonoids: advances in research since 1986. pp 565-588 (Ed. J.B Harborne). Chapman & Hall, Londres (UK).
- Bureau, S.M., Razungles, A.J. y Baumes, R.L.** (2000) The aroma of Muscat of Frontignan grapes: effect of the light environment of vine or bunch on volatiles and glycoconjugates. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80: 2012-2020.
- Buttrose, M.S., Hale, C.R. y Kliewer, W.M.** (1971) Effects of Temperature on Composition of Cabernet Sauvignon Berries. *American Journal of Enology and Viticulture*, 22: 71-75.
- Cabaroglu, T., Canbas, A., Lepoutre, J.P. y Günata, Z.** (2002) Free and Bound Volatile Composition of Red Wines of *Vitis vinifera* L. cv. Öküzgözü and Bogazkere grown in Turkey. *American Journal of Enology and Viticulture*, 53: 64-68.
- Cadot, Y., Caillé, S., Thiollet-Scholtus, M., Samson, A., Barbeau, G. y Cheynier, V.** (2012) Characterisation of typicality for wines related to terroir by conceptual and by perceptual representations. An application to red wines from the Loire Valley. *Food Quality and Preference*, 24: 48-58.
- Calame, F., Rochaix, M. y Simon, J.L.** (1977) Observations phénologiques et mesures bioclimatiques dans plusieurs sites viticoles valaisans à différentes altitudes en vue de la délimitation de l'aire viticole. *Bulletin de l'O.I.V.*, 50: 601-616.
- Calleja, A. y Falqué, E.** (2005) Volatile composition of *Mencía* wines. *Food Chemistry*, 90: 357-363.
- Calull, M., Marcé, R.M., Guasch, J. y Borrul, F.** (1990) Determination of free amino acid content of varietal red wines from the Tarragona región. Study of the varietal influence. *Acta Alimentaria*, 19: 47-53.
- Canosa, P., Oliveira, J.M., Masa, A. y Vilanova, M.** (2011) Study of the Volatile and Glycosidically Bound Compounds of Minority *Vitis vinifera* Red Cultivars from NW Spain. *Journal of the Institute of Brewing*, 117: 462-471.
- Carballeira, A., Devesa, C., Retuerto, R., Santillán, E. y Uceda, F.** (1983) *Bioclimatología de Galicia*. Fundación Pedro Barrié de la Maza. Conde de FENOSA. A Coruña, (España).

- Carbonneau, A., Deloire, A. y Jaillard, B.** (2007) La Vigne: Physiologie, terroir, culture. Ed. Dunod. Paris (France).
- Carrau, F.M., Medina K., Farina L., Bioso E., Henschke P.A. y Dellacassa E.** (2008) Production of fermentation aroma compounds by *Saccharomyces cerevisiae* wine yeasts: effects of yeast assimilable nitrogen on two model strains. *FEMS Yeast Research*, 8: 1196-1207.
- Castellarin, S.D., Matthews, M.A., Di Gaspero, G. y Gambetta, G.A.** (2007) Water deficits accelerate ripening and induce changes in gene expression regulating flavonoid biosynthesis in grape berries. *Planta*, 227: 101-112.
- Castillo-Muñoz, N., Fernández-González, M., Gómez-Alonso, S., García-Romero, E. y Hermosín-Gutiérrez, I.** (2009a) Red-color Related Phenolic Composition of Garnacha Tintorera (*Vitis vinifera* L.) Grapes and Red Wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57: 7883-7891.
- Castillo-Muñoz, N., Gómez-Alonso, S., García-Romero, E., Gómez, M.V., Velders, A.H. y Hermosín-Gutiérrez, I.** (2009b) Flavonol 3-O-glycosides Series of *Vitis vinifera* cv Petit Verdot Red Wine Grapes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57: 209-219.
- Castillo-Muñoz, N., Gómez-Alonso, S., García-Romero, E. y Hermosín-Gutiérrez, I.** (2010) Flavonol profiles of *Vitis vinifera* white grape cultivars. *Journal of Food Composition and Analysis*, 23: 699-705.
- Castino, M.** (1988) Connaissance de la composition du raisin et du vin. *Bulletin de l'OIV*. 61: 540-553.
- Cheynier, V., Moutounet, M. y Sarni-Manchado, P.** (2000) Los compuestos fenólicos. En: *Enología: Fundamentos científicos y tecnológicos*. (Ed. C. Flanzy) Mundi-Prensa, Madrid (España).
- Cohen, S.D., Tarara, J.M., Gambetta, G.A., Matthews, M.A. y Kennedy, J.A.** (2012) Impact of diurnal temperature variation on grape berry development, proanthocyanidin accumulation, and the expression of flavonoid pathway genes. *Journal of Experimental Botany*, 63: 2655-2665.
- Conradie, W.J.** (2001) Timing of Nitrogen Fertilisation and the Effect of Poultry Manure on the Performance of Grapevines on Sandy Soil. II. Leaf Analysis, Juice Analysis and Wine Quality. *South African Journal of Enology and Viticulture*, 22: 60-68.

- Conradie, W.J. y Saayman, D.** (1989) Effects of Long-Term Nitrogen, Phosphorous and Potassium Fertilization on Chenin Blanc Vines. I. Nutrient Demand and Vine Performance. *American Journal of Enology and Viticulture*, 40: 85-90.
- Coombe, B.G.** (1987) Influence of Temperature on Composition and Quality of Grapes. *Acta Horticulturae*, 206: 23-35.
- Coombe, B.G.** (1995) Growth states of the grapevine. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 1: 100-110.
- Cordonnier, R. y Bayonove, C.** (1974) Mise en évidence dans la baie de raisin, variété Muscat d'Alexandrie de monoterpenes lies, révélables par une ou plusieurs enzymes du fruit. *Comptes Rendus de L'Academie des Sciences (Paris)*, 278: 3387-3390.
- Cordonnier, R. y Bayonove, C.** (1981) Etude de la phase prefermentaire de la vinification: Extraction et formation de certains composés de l'arome; cas des terpenols, des aldehydes et des alcools en C₆. *Connaissance de la Vigne et du Vin*, 15: 269-286.
- Costa, E., Cosme, F., Jordão, A.M. y Mendes-Faia, A.** (2014) Anthocyanin profile and antioxidant activity from 24 grape varieties cultivated in two portuguese wine region. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*, 48: 51-62.
- C.R.D.O.R.S.** (2014) Consello Regulador da Denominación de Orixe Ribeira Sacra. <http://www.ribeirasacra.org> [consulta: 21 de maio 2014].
- Creasy, G.L., y Creasy, L.L.** (2003) Grape-derived wine flavonoids and stilbenes. En: *Wine. A scientific exploration* (Eds. M. Sandler y R. Pinder), Taylor & Francis, London (UK).
- Crespy, A.** (2007) Manuel pratique de Fertilisation. Qualité des moûts et des vins. Ed. Oenoplurimedia. Chaintré (Francia).
- Crespy A.** (2010) Factors influencing quality of grapes. *Revue des Oenologues*, 134: 9-11.
- Crespy A.** (2013) Global warming. Consequences for quality. *Revue des Oenologues*, 149:15-16.

- Dalla Marta, A., Grifoni, D., Mancini, M., Storchi, P., Zipoli, G. y Orlandini, S.** (2010) Analysis of the relationships between climate variability and grapevine phenology in the Nobile di Montepulciano wine production area. *Journal of Agricultural Science*, 148: 657-666.
- Darriet, P., Tominaga, T., Lavigne, V., Boidron, J.N. y Dubordieu, D.** (1993) Evidence of the presence of a 4- mercapto-4-methylpentan-2-one precursor in *Vitis vinifera* Sauvignon blanc grape variety. *Comptes Rendus de L'Academie des Sciences, Paris (France)*, 316: 1332-1335.
- Davis, R. E., Stanmeyer, T. M., and Jones, G. V.** (1997) A synoptic climatology of tornadoes in Virginia. *Physical Geography*, 18(5), 383-407.
- de Andrés de Prado, R., Yuste-Rojas, M., Sort, X., Andrés-Lacueva, C., Torres, M. y Lamuela-Raventós, R.M.** (2007) Effect of Soil Type on Wines Produced from *Vitis vinifera* L. cv. Grenache in Commercial Vineyards. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55: 779-786.
- Del Villar Igea, M.** (2002) Ecología y taxonomía de levaduras aisladas de mostos y vinos de la región de rueda. Selección y análisis de levaduras locales en vinificación a escala piloto e industrial. Tesis Doctoral. Universidad de Salamanca (España).
- Delás, J.** (1993) Nutrition azotée-composition des baies et de moûts. *Progrès Agricole et Viticole*, 110: 139-142.
- Delás, J.** (2000) La fertilization de la vigne. Ed. Feret. Burdeos (France).
- Deloire, A., Ferrer, M. y Carbonneau, A.** (2003) Respuestas de la viña al Terroir. Elementos para un método de estudio. *Agrociencia*, 7: 105-113.
- Deluc, L.G., Decendit, A., Papastamoulis, Y., Mérillon, J.M., Cushman, J.C. y Cramer, G.R.** (2011) Water Deficit Increases Stilbene Metabolism in Cabernet Sauvignon Berries. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59: 289-297.
- di Stefano, R.** (2002) Influencia de las prácticas fermentativas en la revelación de los aromas. Actas de la Jornada Técnica Internacional de FIRAVI. Los compuestos aromáticos del vino. Villafranca del Penedés (España).
- di Stefano, R. Borsa, D., Maggiorotto, G. y Corino, L.** (1995) Terpeni e polifenoli di uve aromatiche a frutto colorato prodotte in Piemonte. *L'Enotecnico*, 31: 75-85.

- di Stefano, R. y Maggiorotto, G.** (1993) Difference entre la composition terpenique des cépages aromatiques. Symposium international Connaissance aromatique des cépages et qualité des vins. Montpellier (France).
- Díaz-Losada, E., Tato Salgado, A., Ramos-Cabrer, A.M., Díaz-Hernández, B. y Pereira-Lorenzo, S.** (2012) Genetic and geographical structure in grapevines from northwestern Spain. *Annals of Applied Biology*, 161: 24-35.
- Díaz-Losada, E., Tato Salgado, A., Ramos-Cabrer, A.M., Rio Segade, S., Cortes Dieguez, S. y Pereira-Lorenzo, S.** (2010) Twenty microsatellites (SSRs) reveal two main origins of variability in grapevine cultivars from Northwestern Spain. *Vitis*, 49: 55-62.
- D.O.G** (1995) Consellería de Agricultura, Ganadería e Montes. Orde do 30 de maio de 1995 pola que se recoñece a denominación de orixe Ribeira Sacra para os viños producidos nesta comarca vitivinícola e se nomea o seu consello regulador provisional, nº 130 del 7 de julio de 1995: 5399.
- D.O.G** (2009) Consellería do Medio Rural. Orde do 29 de setembro de 2009 pola que se aproba o Regulamento da Denominación de Orixe Ribeira Sacra e do seu Consello Regulador, nº194 del 2 de Octubre 2009: 15738-15750.
- Domínguez, M.J.** (2001) Suelos de viñedo en terrazas de la zona de Sober-Monforte. Facultad de Ciencias de Ourense. Universidad de Vigo (España).
- dos Santos Lima, M., de Souza Veras Silani I., Toaldo, I.M., Corrêa, L.C., Biasoto, A.C.T., Pereira, G.E., Bordignon-Luiz, M.T. y Ninow, J.L.** (2014) Phenolic compounds, organic acids and antioxidant activity of grape juices produced from new Brazilian varieties planted in the Northeast Region of Brazil. *Food Chemistry*, 161: 94-103.
- Dougherty, P.H.** (2012) *The Geography of Wine: Regions, Terroir and Techniques*. Ed. Springer Science. (Germany).
- Douillet-Breuil, A.C., Jeandet, P., Adrian, M. y Bessis, R.** (1999) Changes in the Phytoalexin Content of Various *Vitis* spp. In Response to Ultraviolet C Elicitation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47: 4456-4461.
- Downey, M.O., Dokoozlian, N.K. y Krstic, M.P.** (2006) Cultural Practice and Environmental Impacts on the Flavonoid Composition of Grapes and Wine: A Review of Recent Research. *American Journal of Enology and Viticulture*, 57: 257-268.

- Downey, M.O., Harvey, J.S., y Robinson, S.P.** (2003) Synthesis of flavonols and expression of flavonol synthase genes in the developing grapes berries of Shiraz and Chardonnay (*Vitis vinifera* L.) Australian Journal of Grape and Wine Research, 9: 110-121.
- Drawert, F.** (1975) Formation des arômes 3 differents stades de l'évolution du fruit. Enzymes intervenant dans cettte formation. En: Colloques Internationaux CNRS. Facteurs et régulation de la maturation des fruits, CNRS Paris, 309-319.
- Duarte, C.M., Alonso, S., Benito, G., Drachs, J., Montes, C., Pardo, M., Ríos, A.F., Simó, R. y Valladares, F.** (2009) Cambio global. Impacto de la actividad humana sobre el sistema Tierra. Ed. CSIC. Madrid (España).
- Duchêne, E. y Schneider, C.** (2005) Grapevine and climatic changes: A glance at the situation in Alsace. Agronomy for Sustainable Development, 25: 93-99.
- Ector, B.J., Magee, J.B., Hegwood, C.P. y Coign, M.J.** (1996) Resveratrol Concentración in Muscadine Berries, Juice, Pomace, Purees, Seeds and Wines. American Journal of Enology and Viticulture, 47: 57-62.
- Eichhorn, K.W. y Lorenz, D.H.** (1977) Phönologische entwicklungsstadien der rebe. Nachrichtenbl. Dtsh. Pflanzenschutzd Braunschweig, 29:119-120.
- Enzell, C.R.** (1985) Biodegradation of carotenoids. An important route to aroma compounds. Pure and Applied Chemistry, 57: 693-700.
- Falcão, L.D., Chaves, E.S., Burin, V.M., Falcão, A.P., Gris, E.F., Bonin, V. y Bordignon-Luiz, M.T.** (2008) Maturity of Cabernet Sauvignon berries from grapevines grown with two different training systems in a new grape growing region in Brazil. Ciencia e Investigacion Agraria, 35: 321-332.
- Falcetti, M.** (1994) Le terroir. Qu'est-ce qu'un terroir? Pourquoi l'étudier? Pourquoi l'enseigner? Bulletin de L'OIV, 67: 246-275.
- Falqué, E., Darriet, P., Fernández, E. y Dubourdieu, D.** (2008) Volatile profile and differentiation between Albariño wines from different origins. International Journal of Food Science and Technology, 43: 464-475.
- Fanzone, M., Zamora, F., Jofré, V., Assof, M., Gómez-Cordovés, C. y Peña-Neira, A.** (2012) Phenolic characterisation of red wines from different grape varieties cultivated in Mendoza province (Argentina). Journal of the Science of Food and Agriculture, 92: 704-718.

- Favaron, F., Lucchetta, M., Odorizzi, S., Pais da Cunha, A.T. y Sella, L.** (2009) The role of grape polyphenols on *trans*-resveratrol activity against *Botrytis cinerea* and of fungal laccase on the solubility of putative grape PR proteins. *Journal of Plant Pathology*, 91: 579-588.
- Feijóo, O., Moreno, A. y Falqué, E.** (2008) Content of *trans*- and *cis*-resveratrol in Galician white and red wines. *Journal of Food Composition and Analysis*, 21: 608-613.
- Fernández-Crespo, D.** (1897) La invasión Filoxérica en la Provincia de Lugo. Cartilla Vitícola. Cultivo de cepas Americanas y Europeo-Americanas. Ed. Imp. Antonio Villamarín, Lugo (España).
- Fernández-Pachón, M.S., Villano D., García-Parrilla M.C. y Troncoso A.M.** (2004) Antioxidant activity of wines and relation with their polyphenolic composition *Analytical Chimica Acta*, 513: 113-118.
- Ferrandino, A., Carra, A., Rolle L., Schneider, A. y Schubert, A.** (2012) Profiling of Hydroxycinnamoyl Tartrates and Acylated Anthocyanins in the Skin of 34 *Vitis vinifera* Genotypes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60: 4931-4945.
- Ferreira, V., López, R. y Cacho, J.F.** (2000) Quantitative determination of the odorants of young red wines from different grape varieties. *Journal of the Science of Food Agriculture*, 80: 1659-1667.
- Ferreira, D., Slade, D. y Marais, P.J.** (2006) Flavans and Proanthocyanidins. En: *Flavanoids. Chemistry, Biochemistry and Applications*, Eds. Ø.M Andersen y K.R. Markham, CRC Taylor & Francis, London (UK).
- Ferreira-Monteiro, F. y Bisson, L.F.** (1992) Nitrogen Supplementation of Grape Juice. I Effect on Amino Acid Utilization During Fermentation. *American Journal Enology and Viticulture*, 43: 1-10.
- Flanzy, C.** (2003) *Enología: Fundamentos Científicos y Tecnológicos. Parte I.* Cap IV y V. Mundi-Prensa, Madrid (España).
- Foo, L.Y.** (1981) Proanthocyanidins: gross chemical structures by infrared spectra. *Phytochemistry*, 20: 1397-1402.
- Fregoni, M.** (1998) *Viticultura di Qualità*. Ed. L' Informatore Agrario S.L.R. Verona (Italia).

- Fregoni, M., Schuster, D. y Paoletti, A.** (2003) L'origine e la scoperta dei terroir. En: Terroir, Zonazione, Viticoltura, Trattato internazionale. Ed. Phytoline. Piacenza (Italia).
- Galet, P.** (2000) Précis de Viticulture. 7º edición. Ed. JF Impresión. Montpellier (France).
- Garde-Cerdán, T., Lorenzo, C., Lara, J.F., Pardo, F., Ancín-Azpilicueta, C. y Salinas, M.R.** (2009) Study of the Evolution of Nitrogen Compounds During Grape Ripening. Application to Differentiate Grape Varieties and Cultivated Systems. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 57: 2410-2419.
- Gerdes, S.M., Winterhalter, P. y Ebeler, S.E.** (2002) Effect of sunlight exposure on norisoprenoid formation in white Riesling grapes. En: Carotenoid-Derived Aroma Compounds. Eds: P. Winterhalter y R.L. Rouseff, American Chemical Society, Washington (USA).
- Gindro, K., Alonso-Villaverde, V., Viret, O., Spring, J.L., Marti, G., Wolfender, J.L. y Pezet, R.** (2012) Stilbenes: Biomarkers of Grapevine Resistance to Disease of High Relevance for Agronomy, Oenology and Human Health. En: Plant Defence: Biological Control. (Eds. J.M. Mérillon y K.G. Ramawat). Springer Science (Germany). Serie Progress in Biological Control, 12: 25-54.
- Giralt, L., Domingo, C., Alayo, N. y Jaldo, M.** (2002) La viña y los aromas. En: Actos de la Jornada Técnica Internacional FIRAVI. Los compuestos aromáticos del vino. Villafranca del Penedés (España).
- Giudici, P. y Kunkee, R.E.** (1994) The Effect of Nitrogen Deficiency and Sulfur-Containing Amino Acids on The Reduction of Sulfate to Hydrogen Sulfide by Wine Yeast. American Journal of Enology and Viticulture, 45: 107-112.
- Giudici, P., Zambonelli, C., Passarelli, P. y Castellari, L.** (1995) Improvement of Wine Composition with Cryotolerant *Saccharomyces* Strains. American Journal of Enology and Viticulture, 46: 143-147.
- Gladstones** (1992) Viticulture and Environment. Winetitles. Adelaida (Australia).

- Goldberg, D.M., Karumanchiri, A., Soleas, G.J. y Tsang, E.** (1999) Concentrations of Selected Polyphenols in White Commercial Wines. *American Journal Enology Viticulture*, 50: 185-195.
- Goldberg, D.M., Karumanchiri, A., Yan, E., Ng, J., Yan, J., Diamandis, E.P. y Soleas, G.J.** (1995) Direct Gas Chromatographic-Mass Spectrometric Method to Assay *cis*-Resveratrol in Wines: Preliminary Survey of Its Concentration in Commercial Wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 43: 1245-1250.
- González-Fernández, A.B., Marcelo, V., Valenciano, J.B. y Rodríguez-Pérez, J.R.** (2012) Relationship between physical and chemical parameters for four commercial grape varieties from the Bierzo region (Spain). *Scientia Horticulturae*, 147: 111-117.
- Gorham, J.** (1995) The biochemistry of the stilbenoids. En: *The Biochemistry of Natural Products Series*, vol 1. Ed. Chapman & Hall, London (UK).
- Gutián, F., y Carballas, T.** (1976) *Técnicas de Análisis de Suelos*. 2ª ed. Editorial Pico Sacro. Santiago de Compostela (España).
- Günata, Z., Bittour, S., Brillouet, J.M., Bayonove, C. y Cordonnier, R.** (1988) Sequential enzymic-hydrolysis of potentially aromatic glycosides from grape, *Carbohydrate Research*, 184: 139-149.
- Hall, A. y Jones, G.V.** (2010) Spatial analysis of climate in winegrape-growing regions in Australia. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 16: 389-404.
- Henschke, P.A. y Jiranek, V.** (1993) Yeast-metabolism of nitrogen compounds. En: *Wine Microbiology and Biotechnology*. (Ed. G.H. Fleet). Harwood Academic Publishers (Suiza): 77-164.
- Hermosin-Gutierrez, I.; Gonzalez-Rodriguez, J. M.; Garcia-Romero, E.; Cabezedo-Ibanez, M. D.** (2002) Anthocyanins which differentiate red wines of the cv. *Cencibel*, *Cabernet Sauvignon*, *Merlot* and *Mencia*, and their changes during ageing. *Alimentación Equipos y Tecnología*, 21: 59-65.
- Hernández-Orte, P., Cacho, J.F. y Ferreira, V.** (2002) Relationship Between Varietal Amino Acid Profile of Grapes and Wine Aromatic Composition. Experiments with Model Solutions and Chemometric Study. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50: 2891-2899.

- Hernandez-Orte, P., Guitart, A. y Cacho, J.** (1999) Changes in the Concentration of Amino Acids During the Ripening of *Vitis vinifera* Tempranillo Variety from the *Denomination d'Origine* Somontano (Spain) American Journal of Enology and Viticulture, 50: 144–154.
- Hernández, J.L.** (1998) La viticultura da Galicia interior. Academia Galega de Ciencias. Ed. Caixa Ourense. Ourense (España).
- Hernández, J.L. y Rodríguez, J.M.** (2006) As decisións na plantación do viñedo. Conselleria de Medio Rural. Servizo de transferencia Tecnolóxica, Estudos e Publicacións. Xunta de Galicia.
- Herraiz, T. y Ough, C.S.** (1993) Formation of Ethyl Esters of Amino Acids by Yeast During the Alcoholic Fermentation of Grape Juice. American Journal of Enology and Viticulture, 44: 41-48.
- Hervella, A.** (2004) Características enolóxicas y aromáticas de la *Vitis vinifera* cv. Dona Branca en la Denominación de origen Monterrei. Proyecto fin de carrera. Universidad de Vigo, Vigo (España).
- Hidalgo, L.** (1999) Tratado de Viticultura. 2a ed. Mundi-Prensa. Madrid (España).
- Huang, Z. y Ough, C.S.** (1989) Effect of Vineyard Locations, Varieties and Rootstocks on the Juice Aminoacid Composition of Several Cultivars. American Journal of Enology and Viticulture, 40: 135-139.
- Huetz de Lemp, A.** (1967) Vignobles et vins du Nord-Ouest de l'Espagne. Tomo I. Thèse doctoral. Institut de Géographie. Faculté de lettres. Ed. Feret & Fils. Bordeaux (France).
- Huglin, P.** (1978) Nouveau mode d'évaluation des possibilités héliothermiques d'un milieu viticole. Comptes Rendus de L'Academie des Agriculture, France, 1117-1126.
- Huglin, P. y Scheneider, C.** (1998) Biologie et écologie de la vigne. 2ªed. Ed. Tec & Doc. París (France).
- Ingledeu, W.M., Magnus, C.A., y Sosulski, F.W.** (1987) Influence of Oxygen on Proline Utilization During the Wine Fermentation. American Journal of Enology and Viticulture, 38: 246–248.

- Ingledeu, W.M. y Kunkee, R.** (1985) Factors Influencing Sluggish Fermentations of Grape Juice. *American Journal of Enology and Viticulture*, 36: 65-76.
- Jackson, D.I. y Lombard, P.B.** (1993) Environmental and Management Practices Affecting Grape Composition and Wine Quality- A Review. *American Journal of Enology and Viticulture*, 44: 409-430.
- Jackson, R.** (2008) Grapevine Structure and Function. En: *Wine Science- Principles and Applications*; Elsevier, San Diego, California (USA).
- Jeandet, P. Bessis, R., Maume, B.F., Meunier, P., Peyron, D. y Trollat, P.** (1995b) Effect of Enological Practices on the Resveratrol Isomer Content of Wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 43: 316-319.
- Jeandet, P. Bessis, B., Sbaghi, M., Meunier, P. y Trollat, P.** (1995a) Resveratrol Content of Wines of Different Ages: Relationships with Fungal Disease Pressure in the Vineyard. *American Journal Enology Viticulture*, 46: 1-3.
- Jiranek, V., Langridge, P. y Henschke, P.A.** (1995) Amino Acid and Ammonium Utilization by *Saccharomyces cerevisiae* Wine Yeast from a Chemically Defined Medium. *American Journal of Enology and Viticulture*, 46: 75-83.
- Jones, G.V., Reid, R. y Vilks, A.** (2012) Climate, Grapes, and Wine: Structure and Suitability in a Variable and Changing Climate. En: *The Geography of Wine: Regions, Terroir and Techniques*. (Ed. P.H. Dougherty). Springer Science (Germany): 109-133.
- Jones, G.V. y Davis, R.E.** (2000) Climate Influences on Grapevine Phenology, Grape Composition, and Wine Production and Quality for Bordeaux, France. *American Journal of Enology and Viticulture*, 51: 249-261.
- Jones, G.V., White, M.A., Cooper, O.R. y Storchmann, K.** (2005) Climate Change and Global Wine Quality. *Climatic Change*, 73: 319-343.
- Joslin, W.S. y Ough, C.S.** (1978) Cause and Fate of Certain C6 Compounds Formed Enzymatically in Macerated Grape Leaves During Harvest and Wine Fermentation. *American Journal of Enology and Viticulture*, 29: 11-17.

- Kamprath, E.J.** (1970) Exchangeable aluminium as criterium for liming highly leached mineral soils. *Soil Science Society of American Proceedings*, 34: 252-254.
- Katalinić, V., Možina, S.S., Skroza, D., Generalić, I., Abramović, H., Miloš, M., Ljubenković, I., Piskernik, S., Pezo, I., Terpinc, P. y Boban, M.** (2010) Phenolic profile, antioxidant properties and antimicrobial activity of grape skin extract of 14 *Vitis vinifera* varieties grown in Dalmatia (Croatia). *Food Chemistry*, 119: 715-723.
- Kelebek, H., Canbas, A., Jourdes, M. y Teissedre, P.L.** (2011) HPLC DAD-MS determination of colored and colorless phenolic compounds in Kalecik karasi wines: effect of different vineyard locations. *Analytical Letters*, 44: 991-1008.
- Keller, M., Smith, J.P., y Bondada, B.R.** (2006) Ripening grape berries remain hydraulically connected to the shoot. *Journal of Experimental Botany*, 57: 2577-2587.
- Keller, y Torres-Martínez, N.** (2004) Does UV radiation affect winegrape composition? *Acta Horticulturae*, 640: 313-319.
- Kennedy, J.A.** (2008) Grape and wine phenolics: Observations and recent finding. *Ciencia e Investigación Agraria*, 35: 107-120.
- Kennedy, J.A., Matthews, M.A. y Waterhouse, A.L.** (2000) Changes in grape seed polyphenols during fruit ripening. *Phytochemistry*, 55: 77-85.
- Kennedy, J.A., Matthews, M.A. y Waterhouse, A.L.** (2002) Effect of Maturity and Vine Water Status on Grape Skin and Wine Flavonoids. *American Journal of Enology and Viticulture*, 53: 268-274.
- Kliewer, W.M.** (1970) Free aminoacids and other nitrogenous fractions in wine grapes. *Journal of Food Science*, 35: 17-21.
- Kliewer, W.M.** (1977) Influence of Temperature, Solar Radiation and Nitrogen on Coloration and Composition of Emperor Grapes. *American Journal of Enology and Viticulture*, 28: 96-103.
- Kliewer, W.M.** (1991) Methods for determining the N status of vineyards. En: *Nitrogen in grapes and wine*. (Ed. J.M. Rantz) American Society for Enology and Viticulture. Davis, California (USA).

- Kliewer, W.M. y Torres, R.E.** (1972) Effect of Controlled Day and Night Temperatures on Grape Coloration. *American Journal of Enology and Viticulture*, 23: 71-77.
- Königer, S., Schwab, A. y Michel, S.** (2002) "Terroir" Bewertung mit GIS: Welcher Standort bringt's? *Das Deutsche Weinmagazin*, 22: 12-15.
- Koundouras, S., Hatzidimitriou, E., Karamolegkou, M., Dimopoulou, E., Kallithraka, S. y Tsialtas, J.T.** (2009) Irrigation and Rootstock Effects on the Phenolic Concentration and Aroma Potential of *Vitis vinifera* L. cv. Cabernet Sauvignon Grapes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57: 7805-7813.
- Koundouras, S., Marinos, V., Gkoulioti, A., Kotseridis, Y. y van Leeuwen, C.** (2006) Influence of Vineyard Location and Vine Water Status on Fruit Maturation of Nonirrigated Cv. Agiorgitiko (*Vitis vinifera* L.). Effects on Wine Phenolic and Aroma Components. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54: 5077-5086.
- Koyama, K., Ikeda, H., Poudel, P.R. y Goto-Yamamoto, N.** (2012) Light quality affects flavonoid biosynthesis in young berries of Cabernet Sauvignon grape. *Phytochemistry*, 78: 54-64.
- Kumšta, M., Pavloušek, P. y Kupsa, J.** (2012) Phenolic Profile in Czech White Wines from Different Terroirs. *Food Science and Biotechnology*, 21: 1593-1601.
- Lacey, M.J., Allen, M. S., Harris, R.L.N. y Brown, W.V.** (1991) Methoxypyrazines in Sauvignon Blanc Grapes and Wines. *American Journal of Enology and Viticulture*, 42: 103-108.
- Langcake, P. y Pryce, R.J.** (1976) The production of resveratrol by *Vitis vinifera* and other members of the Vitaceae as responds to infection or injury. *Physiological Plant Pathology*, 9: 77-86.
- Langcake, P. y Pryce, R.J.** (1977) The production of resveratrol and the viniferins by grapevines in response to ultraviolet irradiation. *Phytochemistry*, 16: 1193-1196.

- Larice, J.L., Archier, P., Rocheville-Divorne, C., Coen, S. and Roggero, J.P.** (1989) Composition anthocyanique des cépages. II-Essai de classification sur trois ans par analyse en composantes principales et étude des variations annuelles de cépages de meme provenance. *Revue Française de OEnologie*, 121: 7-12.
- Latrasse, A.** (1991) Fruits III. En: Volatile compounds in food and beverages. (Ed. H. Maarse). pp 329-376. Marcel Decker Inc, New York (USA).
- Ledderhof, D., Reynolds, A.G., Manin, L. y Brown, R** (2014) Influence of water status on sensory profiles of Ontario Pinot noir wines. *LWT-Food Science and Technology*, 57: 65-82.
- Lee, J. y Schreiner, R. P.** (2010) Free amino acid profiles from Pinot noir grapes are influenced by vine N-status and sample preparation method. *Food Chemistry*, 119: 484-489.
- Lee, J.H., Johnson, J.V. y Talcott, S.T.** (2005) Identification of Ellagic Acid Conjugates and Other Polyphenolics in Muscadine Grapes by HPLC-ESI-MS. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53: 6003-6010.
- Lee, S.H., Seo, M-J., Riu, M., Cotta, J.P., Block, D.E., Dokoozlian, N.K. y Ebeler, S.E.** (2007) Vine Microclimate and Norisoprenoid Concentration in Cabernet Sauvignon Grapes and Wines. *American Journal of Enology and Viticulture*, 58: 291-301.
- Letaief, H., Rolle, L., Zeppa, G., Orriols, I. y Gerbi, V.** (2007) Phenolic characterization of grapevine cultivars from Galicia (Spain): Brancellao, Merenzao and *Mencia* (*Vitis vinifera* L.). *Italian Journal of Food Science*, 19: 101-109.
- López, M., Cid, N., Gonzalez, M.V., Cuenca, B., Prado, M.J., y Rey, M.** (2009) Microsatellite and AFLP Analysis of Autochthonous Grapevine Cultivars from Galicia (Spain). *American Journal of Enology and Viticulture*, 60: 215-222.
- López, R., Ferreira, V. y Cacho, J.F.** (1999) Quantitative determination of the odorants of young red wines from different grape varieties. An assessment of their sensory role. *Oenologie* 99. 6° Symposium International d'oénologie. pp 148-151. Ed Tec&Doc, París (France).

- López, R., Tenorio, C., Gutiérrez, A.R., Garde-Cerdá, T., Garijo, P., González-Arenzana, L., López-Alfaro, I. y Santamaría, P.** (2012) Elaboration of Tempranillo wines at two different pHs. Influence on biogenic amine contents. *Food Control*, 25: 583-590.
- Loureiro, M.D., Moreno-Sanz, P. y Suarez, B.** (2011) Clonal preselection of grapevine cultivars of the appellation "Cangas Quality Wine" (Asturias, Spain). *Horticultural Science*, 38: 71-80.
- Luciano, R.V., Albuquerque, J.A., Rufato, L., Miquelluti, D.J. y Warmling, M.T.** (2013) Condições meteorológicas e tipo de solo na composição da uva 'Cabernet Sauvignon'. *Pesquisa Agropecuaria Brasileira*. Brasília (Brasil) 48: 97-104.
- Macheix, J.J., Fleuriet, A. y Billot, A.** (1990). *Fruit phenolics*. Ed. CRC Press, Florida (USA).
- Macías, P.** (1980) Aportación al estudio de los compuestos nitrogenados en mostos y vinos de Tierra de Barros. Tesina de Licenciatura. Universidad de Extremadura.
- MacLean, E.O.** (1965) Aluminium. En: *Methods of soil analysis*. Part. 2, Agronomy 9. (Ed C.A. Black) pp 978-998. American Society of Agronomy and Soil Science Society of America. Madison, Wisconsin (USA).
- M.A.G.R.A.M.A.** (2014) Avance Anuario de Estadística 2013. Ministerio de Agricultura, Alimentación e Medio Ambiente. <http://magrama.gob.es> [consulta: 21 de junio 2014].
- Manach, C., Williamson, G., Morand, C., Scalbert, A. y Rémésy, C.** (2005) Bioavailability and bioefficacy of polyphenols in humans. I. Review of 97 bioavailability studies. *American Journal of Clinical Nutrition*, 81 (Suppl.): 230S-242S.
- Marais, J.** (1994) Sauvignon blanc Cultivar Aroma – A review. *South African Journal of Enology and Viticulture*, 15: 41-45.
- Marais, J. y Pool, H.J.** (1980) Effect of storage time and temperature on the volatile composition and quality of dry white table wines. *Vitis*, 19: 151-164.
- Marais, J. y Rapp, A.** (1991) The Selection of Aroma-Rich Clones of *Vitis vinifera* L. cv. Gewürztraminer and Weißer Riesling by Means of Terpene Analyses. *South African Journal of Enology and Viticulture*, 12: 51-56.

- Marais, J., van Wyk, C.L. y Rapp, A.** (1992b) Effect of Sunlight and Shade on Norisoprenoid Levels in Maturing Weisser Riesling and Chenin blanc Grapes and Weisser Riesling Wines. South African Journal of Enology and Viticulture, 13: 23-32.
- Marais, J., van Wyk, C.L. y Rapp, A.** (1992c) Effect of Storage Time, Temperature and Region on the Levels of 1,1,6-trimethyl-1,2-Dihydronaphthalene and other Volatiles, and on Quality of Weisser Riesling Wines. South African Journal of Enology and Viticulture, 13: 33-44.
- Marais, J., Versini, G., van Wyk, C.L. y Rapp, A.** (1992a) Effect of Region on Free and Bound Monoterpene and C13-norisoprenoid Concentrations in Weisser Riesling Wines. South African Journal of Enology and Viticulture, 13: 71-77.
- Margheri, G., Versini, G., Gianotti, L. y Pellegrini, R.** (1984) Fattori di qualità dei vini Bianchi giovani. L'Enotecnico, 5: 449-457.
- Marschner, H.** (1995) Mineral Nutrition of Higher Plants. 2nd Edition. Academic Press Limited (UK).
- Martín J.P., Borrego J., Cabello F. y Ortiz J. M.** (2003) Characterization of the Spanish diversity grapevine cultivars using sequence-tagged microsatellite site markers. Genome, 46: 10-18.
- Martínez, A. y Pérez, A.** (1999) (coords.): Atlas Climático de Galicia, Consellería de Medio Ambiente, Xunta de Galicia. Santiago de Compostela (España).
- Martínez Cortizas, A. y Pérez Alberti, A.** (1999) Atlas climático de Galicia. Consellería de Medio Ambiente. Centro de Información e Tecnoloxía Ambiental. Xunta de Galicia.
- Martínez de Toda** (2004) Viticultura de calidad: factores que afectan al contenido de compuestos fenólicos. ACE Revista de Enología. En: http://www.acenologia.com/ciencia59_1.htm#biblio.
- Martínez, M.C., Santiago, J.L., Perez, J.E. y Bosso, S.** (2006) The grapevine cultivar Mencia (*Vitis vinífera* L.): Similarities and differences with respect to other well known international cultivars. Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin, 40: 121-132.

- Masa, A., Vilanova, M. y Pomar, F.** (2007) Varietal differences among the flavonoid profiles of white grape cultivars studied by high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1164: 291-297.
- Masa, A. y Pomar, F.** (2006) Diferencias entre Vinos gallegos de la variedad *Mencía* envejecidos en barrica y por procedimientos alternativos. Búsqueda de un método cromatográfico. *Agricultura*, 886: 514-518.
- Mateus, N., Proença, S., Riveiro, P., Machado, J.M. y De Freitas, V.** (2001) Grape and wine polyphenolic composition of red *Vitis vinifera* varieties concerning vineyard altitude. *Ciencia y Tecnología Alimentaria*, 3: 102-110.
- Mattivi, F., Guzzon, R., Vrhovsek, U., Stefanini, M. y Velasco, R.** (2006) Metabolite Profiling of Grape: Flavonols and Anthocyanins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54: 7692-7702.
- Mayen, M., Zea, L., Mérida, J., Moyano, L., López-Toledano, M. y Medina, M.** (2005) Compuestos fenólicos y del aroma diferenciadores de vinos generosos tipo fino y oloroso. *Enólogos*, 36: 30-33.
- Mazza, G. y Miniati, E.** (1993) Grapes. En: *Anthocyanins in fruits, vegetables, and grains*. Ed. C.R.C. Press, Boca Raton, (US).
- MeteoGalicia.** Xunta de Galicia. Consellería de Medio Ambiente, Territorio e Infraestructuras: <http://www.meteogalicia.es/web/index.action> [consulta: 23 de enero 2014].
- Miele, A., Carbonneau, A. y Bouard, J.** (2000) Composition en acides aminés libres des feuilles et des baies du cépage Cabernet Sauvignon. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*, 43: 19-26.
- Mira de Orduña, R.** (2010) Climate change associated effects on grape and wine quality and production. *Food Research International*, 43: 1844-1855.
- Moncur, M.W., Rattigan, K., Mackenzie, D.H. y Mc Intyre, G.N.** (1989) Base Temperatures for Budbreak and Leaf Appearance of Grapevines. *American Journal of Enology and Viticulture*, 40, 1: 21-26.
- Moreno, A. Castro, M. y Falqué, E.** (2008) Evolution of *trans*- and *cis*-resveratrol content in red grapes (*Vitis vinífera* L. cv *Mencía*, Albarello and Merenzao) during ripening. *European Food Research and Technology*, 227: 667-674.

- Mori, K., Goto-Yamamoto, N., Kitayama, M., Hashizume, K.** (2007) Loss of anthocyanins in red-wine grape under high temperature. *Journal of Experimental Botany*, 58: 1935-1945.
- Morrison, J.C. y Noble, A.C.** (1990) The Effects of Leaf and Cluster Shading on the Composition of Cabernet Sauvignon Grapes on Fruit and Wine Sensory Properties. *American Journal of Enology and Viticulture*, 41: 193-200.
- Mullins, M.G., Bouquet, A. y Williams, L.E.** (1992) *Biology of the grapevine*. Cambridge University Press, Cambridge (UK).
- Muñoz, E. y Ingledew, W .M.** (1990) Yeast hulls in wine fermentations – A review. *Journal of Wine Research*, 1: 197-210.
- Murillo de Albuquerque, R., Lopes do Carmo, E., Ridolfi Fonseca, A., Purgatto, E., Misuzu Shiga, T., Lajolo FM., Ribeiro, AP. y Vieira da Mota, R.** (2010) Influência da altitude na qualidade das uvas “Chardonnay” e “Pinot Noir” em Minas Gerais. *Revista Brasileira de Fruticultura*, 32: 143-150.
- Nendel, C.** (2010) Grapevine bud break prediction for cool winter climates. *International Journal of Biometeorology*, 54, 231-241.
- Nicholas, K.A., Matthews, M.A., Lobell, D.B., Willits, N.H. y Field, C.B.** (2011) Effect of vineyard-scale climate variability on Pinot noir phenolic composition. *Agricultural and Forest Meteorology*, 151: 1556-1567.
- Nicholas, P.** (2004) *Soil, Irrigation and Nutrition*. South Australian Research and Development Institute, Adelaide (Australia).
- Nikfardjam, M.S.P., Márk, L., Avar, P., Figler, M. y Ohmacht, R.** (2006) Polyphenols, anthocyanins, and *trans*-resveratrol in red wines from the Hungarian Villány region. *Food Chemistry*, 98: 453-462.
- Nixdorf, S.L. y Hermosin-Gutierrez, I.** (2010) Brazilian red wines made from the hybrid grape cultivar Isabel: Phenolic composition and antioxidant capacity. *Analytica Chimica Acta*, 659: 208-215.
- Nonn, H.** (1966) *Les régions cotières de la Galice (Espagne). Étude géomorphologique*. Publications de la Faculté des Lettres de l'Université de Strasbourg. Paris (France).

- Obreque-Slier, E. Peña-Neira, A. López-Solis, R., Cáceres-Mella, A. Toledo-Araya, H. y López-Rivera, A.** (2013) Phenolic composition de skins from Carménère grape cultivars (*Vitis vinifera* L.) during ripening. *LWT-Food Science and Technology*, 54: 404-413.
- Ojeda, H., Andary, C., Kraeva, E., Carbonneau, A. y Deloire, A.** (2002) Influence of Pre- and Postveraison Water Deficit on Synthesis and Concentration of Skin Phenolic Compounds During Berry Growth of *Vitis vinifera* cv. Shiraz. *American Journal of Enology and Viticulture*, 53: 261-267.
- Ojeda, H., Deloire, A. y Carbonneau, A.** (2001) Influence of water deficits on grape berry grow. *Vitis*, 40: 141-145.
- Oliva, J., Garde-Cerdán, T., Martínez-Gil, A.M., Salinas, M. R. y Barba, A.** (2011) Fungicide effects on ammonium and amino acids of Monastrell grapes. *Food Chemistry*, 129: 1676-1680.
- Oliveira, M.** (1998) Calculation of Budbreak and Flowering Base Temperatures for *Vitis vinifera* cv. Touriga Francesa in the Douro Region of Portugal. *American Journal of Enology and Viticulture*, 49: 74-78.
- Oliveira, A.A. y Correia, M.J.** (2008) Influence of elevation and slope exposure upon productivity and must quality of "Touriga Nacional" (Sub-region of Douro Superior). *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*, 42: 73-78.
- Oliveira, C., Ferreira, A.C., Costa, P., Guerra, J. y Guedes de Pinho, P.** (2004) Effect of Some Viticultural Parameters on the Grape Carotenoid Profile. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 52: 4178-4184.
- Oliveira, J.M., Oliveira, P., Baumes, R.L. y Maia, M.O.** (2008a) Changes in aromatic characteristics of Loureiro and Alvarinho wines during maturation. *Journal of Food Composition and Analysis*, 21: 695-707.
- Oliveira, J.M., Oliveira, P., Baumes, R.L. y Maia, M.O.** (2008b) Volatile and glycosidically bound composition of Loureiro and Alvarinho wines. *Food Science and Technology International*, 14: 341-353.
- Olsen, S.R. y Dean, L.A.** (1965) Phosphorus. En: *Methods of soil análisis*. Part 2, Agronomy 9. Black, C.A. Ed. American Society of Agronomy. Madison, Wisconsin (USA) 403-430.

- Ough, C.S. y Bell, A.A.** (1980) Effects of Nitrogen Fertilisation of Grapevines on Amino Acid Metabolism and Higher Alcohol Formation During Grape Juice Fermentation. *American Journal of Enology and Viticulture*, 31: 122-123.
- Park, S.K., Morrison J.C., Adams, D.O. y Noble, A.C.** (1991) Distribution of free and glycosidically bound monoterpenes in the skin and mesocarp of Muscat of Alexandria grapes during development. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 39: 514-518.
- Pastor del Río, J.L. y Kennedy, J.A.** (2006) Development of Proanthocyanidins in *Vitis vinífera* L. cv. Pinot noir Grapes and Extraction into Wine. *American Journal of Enology and Viticulture*, 57: 125-132.
- Pazo, M., Traveso, C., Pazo, M.C., Saa, C. y Cisneros, M.C.** (2003) Anthocyanin profile of six local red grape cultivars from Galicia, determined by HPLC. *Alimentaria*, 346: 81-88.
- Pazo, M., Traveso, C., Pazo, M.C., Saa, C. y Cisneros, M.C.** (2004) Phenolic composition of some red grape cultivars grow in Galicia. *Alimentaria*, 355: 85-89.
- Peck, R.C. y Small, C.J.** (1980) Occurrence, location and development of anthocyanoplasts. *Phytochem*, 19: 2571.
- Pedras, M.S.C. y Yaya, E.E.** (2010) Phytoalexins from Brassicaceae: News from the front. *Phytochemistry*, 71: 1191-1197.
- Pedri, V. y Pertoll, G.** (2012) The influence of different sites on grape and wine quality with the grapevine variety "Sauvignon Blanc". *Mitteilungen Klosterneuburg*, 62: 123-142.
- Peech, M.L., Alexander, L.T., Dean, L. y Reed, J.F.** (1947) Methods of soil analysis for soil fertility investigations. United States Department Agriculture. Circular, 757: 25.
- Pereira, G.E., Gaudillere, J.P. Pieri, P., Hilbert, G., Maucourt, M., Deborde, C. Moing, A. y Rolin, D.** (2006) Microclimate Influence on Mineral and Metabolic Profiles of Grape Berries. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54: 6765-6775.

- Personnic, P.** (1999) Mesure et modelisation de la variabilité microclimatique induite par le relief dans le vignoble champenois: Incidence sur la phénologie de la vigne. Tesis Doctoral, Institut National Agronomique. Paris-Grignon (France).
- Peynaud, E.** (1993) La composición del vino. En: Enología práctica: Conocimiento y elaboración del vino. Ed Mundi-Prensa. Madrid (España).
- Piano, F., Bertolone, E., Pes, D., Asproudi, A. y Borsa, D.** (2013) Focusing on Bioactive Compounds in Grapes: Stilbenes in Uvalino cv. European Food Research and Tecnology, 237: 897-904.
- Pieri, P.** (1989) Etude expérimentale et modélisation des écoulements aérodynamiques au voisinage de cultures en rangs. Université de Bordeaux I. (France).
- Pomar, F., Novo, M. y Masa, A.** (2005). Varietal difference among the anthocyanin profiles of 50 red table grape castes studied by high performance liquid chromatography. Journal of Chromatography A, 1094: 34-4.
- Portela, E. y Louzada, J.** (2007) Deficiências de magnésio em solos e culturas do Norte de Portugal. Revista de Ciências Agrárias, 30: 67-86.
- Porter, L.J.** (1989) Tannins. En: Methods in plant biochemistry. Vol 1, Plant phenolics. pp 389-420. (Ed. J.B. Harborne). Academic Press, London (UK).
- Possingham J.V.** (2002) The Influence of Controlled Water Inputs on Grape Quality in Regions of Australia with Hot Mediterranean Climates. Acta Horticulturae, 582: 101-107.
- Price, S.F., Breen, P.J., Valladao, M. y Watson, B.T.** (1995) Cluster Sun Exposure and Quercetin in Pinot noir Grapes and Wine. American Journal of Enology and Viticulture, 46: 187-194.
- Pryce, R.J. y Langcake, P.** (1977) α -viniferin: an antifungal resveratrol trimer from grapevines. Phytochemistry, 16: 1452-1454.
- Queijeiro, J.M., de la Montaña, J., Alvarez, C. y Blanco, D.** (2003) Viticulture, pierre seche et Paysages dans La Galice (Nord-Ouest de L'Espagne). En Paysages de vignes et de vins. Patrimoine-Enjeux-Valorisation. Ed. Interloire (France).

Queijeiro, J.M., Ward, D. y Olleros, C. (2005) Precocidad de variedades tradicionales en la DO Ribeiro (Galicia, NO España). *Actas Portuguesas de Horticultura*, 6, 2: 428-433.

Rastija V., Srećnik G., Medic-Šarić M. (2009) Polyphenolic composition of Croatian wines with different geographical origins. *Food Chemistry*, 115: 54-60.

Razungles, A. (1985) Contribution a l'étude des caroténoïdes du raisin. Teneur et localisation dans la baie, evolution au cours de la maturation. Thèse École Nationale Supérieure Agronomique, Montpellier (France).

Razungles, A.J., Babic, I., Sapis, J.C., y Bayonove, C.L. (1996) Particular Behavior of Epoxy Xanthophylls During Veraison and Maturation of Grape. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44: 3821-3825.

Razungles, A., Bayonove, C., Cordonnier, R. y Sapis, J. (1988) Grape Carotenoids: Changes During the Maturation Period and Localization in Mature Berries. *American Journal of Enology and Viticulture*, 39: 44-48.

Reynolds, A.G. y Wardle, D.A. (1993) Yield Component Path Analysis of Okanagan Riesling Vines Conventionally Pruned or Subjected to Simulated Mechanical Pruning. *American Journal of Enology and Viticulture*, 44: 173-179.

Rhodes M.J.C. (1985) The physiological significance of plant phenolic compounds. En: *Annual Proceedings of the Phytochemical Society of Europe*. Vol. 25, pp 99-117. (Ed. C.F. Van Sumere y P.J. Lea) Clarendon Press, Oxford (UK).

Ribèreau-Gayon, P. (1964) Les composés phénoliques du raisin et du vin. *Annales de Physiologie Végétale*. Institut National de la Recherche Agronomique. Paris (France).

Ribèreau Gayon, P., Glories, Y., Maujean, A. y Dubourdieu, D. (1998) *Traité d'Oenologie*. Tomo II: Chimie du vin. Stabilisation et traitements. Ed. Dunod, Paris (France).

Ricardo da Silva, J.M., Rigaud, J., Cheynier, V., Cheminat, A. y Moutounet, M. (1992) Procyanidin dimers and trimers from grape seeds. *Phytochemistry*, 30: 1259-1264.

- Rigaud, J., Cheynier, V., Asselin, C., Brossaud, F. y Moutounet, M.** (1996) Caracterisation des flavonoides de la baie de raisin. Application a une étude terroir. En: OEnologie 95. Ed. Lavoisier, Paris (France).
- Riou, C., Pieri, P., y Le Clech, B.** (1994) Consommation d'eau de la vigne en conditions hydriques non limitantes. Formulation simplifiée de la transpiration. *Vitis*, 33: 109-115.
- Rivero-Pérez, M.D., Muñiz, P. y González-SanJosé, M.L.** (2008) Contribution of anthocyanin fraction to the antioxidant properties of wine. *Food and Chemical Toxicology*, 46: 2815-2822.
- Rodrigo-Vieira, L., Albuquerque, J.A., Rufato, L., Miquelluti, D.J. y Warmling, M.T.** (2013) Condições meteorológicas e tipo de solo na composição da uva 'Cabernet Sauvignon'. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, 48: 97-104.
- Rodríguez, B.** (1994) El cultivo de la vid en las Comarcas del interior de Galicia: Fertilidad de los suelos y estado nutricional de las variedades autóctonas. Facultad de Biología. Universidad de Santiago (España).
- Rodríguez, B., García-Rodeja, G.E., Fontela González, A. y González Mantilla, J.L.** (1991) Los suelos de viñedo de Galicia. Un ejemplo de los problemas de la viticultura en suelos ácidos. *Vitivinicultura*, 6: 25-37.
- Rodríguez-Montelegre, R., Romero-Peces, R., Chacón-Vozmediano, J.L., Martínez-Gascueña, J. y García-Romero, E.** (2006) Phenolic compounds in skin and seeds of ten grapes *Vitis vinifera* varieties grown in a warm climate. *Journal of Food Composition and Analysis*, 19: 687-693.
- Roldán, A., Palacios, V., Caro, I., y Pérez, L.** (2003) Resveratrol Content of *Palomino fino* Grapes: Influence of Vintage and Fungal Infection. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51: 1464-1468.
- Rolle, L., Torchio, F., Giacosa, S., Río Segade, S., Cagnasso, E. y Gerbi, V.** (2012) Assessment of Physicochemical Differences in Nebbiolo Grape from Different Production Areas and Sorted by Flotation. *American Journal of Enology and Viticulture*, 63: 2.

- Romeyer, F.M., Macheix, J.J., Goiffon, J.J., Reminiac, C.C. y Sapis, J.C.** (1983) Browning capacity of grapes. III. Changes and importance of hydroxycinnamic acid-tartaric acid esters during development and maturation of the fruit. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 31: 346-349.
- Rosillo, L., Serrano de la Hoz, K., Carot, J.M., Alonso, G.L. y Salinas, M.R.** (2011) Influencia de los parámetros climáticos en la calidad de uvas Syrah y Tempranillo cultivadas en la D.O. La Mancha. *Enólogos*, 13: 28-33.
- Roubelakis-Angelakis, K.A. y Kliewer, W.M.** (1986) Effects of Exogenous Factors on Phenylalanine Ammonia-lyase Activity and Accumulation of Anthocyanins and Total Phenols in Grape Berries. *American Journal of Enology and Viticulture*, 37: 275-280.
- Rudolf, J.R. y Resurrección A.V.A.** (2005) Elicitation of Resveratrol in Peanut Kernels by Application of Abiotic Stresses. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53: 10186-10192.
- Sadras, V.O., Moran, M.A. y Bonada, M.** (2013) Effects of elevated temperature in grapevine. I Berry sensory traits. *Australian Journal of Grape and Wine Research.*, 19: 95-106.
- Salta, J., Martins, A., Santos, R.G., Neng, N.R., Nogueira, J.M.F., Justino, J. y Rauter, A.P.** (2010) Phenolic composition and antioxidant activity of Rocha pear and other pear cultivars – A comparative study. *Journal of Funtional Foods*, 2: 153-157.
- Sánchez, B.** (1995) La fertilidad de los suelos de cultivo de la provincia de Ourense. CSIC. Fundación Pedro Barrié de La Maza. Pontevedra (España).
- Sánchez, M., Sineiro, J. y Núñez, M.J.** (2007) Pilot-scale extraction of polyphenolic antioxidants from grape pomace, vars. Albariño and *Mencia*. *Afinidad*, 64: 718-722.
- Santos Solla, J.M.** (1992) Geografía de la vid y el vino en Galicia. Diputación Provincial de Pontevedra, Pontevedra (España).
- Schreier, P.** (1984) Chromatographic studies of biogenesis of plant volatiles. (Eds. W. Bertsch, W.G. Lennings, R.E. Keiser) Ed. Verlag, New York (USA).

- Schulte, E.E., y Hopkins, B.G.** (1996) Estimation of soil organic by weight loss-on ignition. En: Soil organic matter: analysis and interpretation. (Eds. F.R. Magdoff, M.A. Tatabai and E.A. Hanlon). Soil Science Society of America. Madison, Wisconsin (USA).
- Sefc, K.M., Steinkellner, H., Wagner, H.W., Glössl, J. y Regner, F.** (1997) Application of microsatellite markers to parentage studies in grapevine. *Vitis*, 36: 179-183.
- Seguin, G.** (1975) Alimentation en eau de la vigne et composition chimique des mouûts dans les Grands Crus du Médoc. Phénomènes de régulation. *Connaissance de la Vigne et du Vin*, 9: 23-34.
- Seguin, G.** (1988) Ecosystems of the great red wines produced in the maritime climate of Bordeaux. In: Proceedings of the Symposium on Maritime Climate Winegrowing. L. Fuller-Perrine, pp 36-53. Ed. Department of Horticultural Sciences, Cornell University, Geneva (NY).
- Siemann, E.H. y Creasy, L.L.** (1992) Concentration of the Phytoalexin Resveratrol in Wine. *American Journal of Enology and Viticulture*, 43: 49-52.
- Simonetti, P., Pietta, P. y Testolin, G.** (1997) Polyphenol Content and Total Antioxidant Potential of Selected Italian Wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45: 1152-1155.
- Singleton, V.L. y Trousdale, E.** (1983) White Wine Phenolics: Varietal and Processing Differences as Showm by HPLC. *American Journal of Enology and Viticulture*, 34: 27-34.
- Spayd, S.E., y Andersen-Bagge, J.** (1996) Free Amino Acid Composition of Grape Juice From *Vitis vinifera* Cultivars in Washington. *American Journal of Enology and Viticulture*, 47: 387-402.
- Spayd, S.E., Tarara, J.M., Mee, D.L. y Ferguson, J.C.** (2002) Separation of Sunlight and Temperature Effects on the Composition of *Vitis vinifera* cv. Merlot Berries. *American Journal of Enology and Viticulture*, 53: 171-182.
- Spayd, S.E., Wample, R.L., Evans, R.G., Stevens, R.G., Seymour, B.J. y Nagel, C.W.** (1994) Nitrogen Fertilization of White Riesling Grapes in Washington. Must and Wine Composition. *American Journal of Enology and Viticulture*, 45: 34-42.

- Sponholz, W.R.** (1991) Nitrogen compounds in grapes, must and wine. Proceedings of the International Symposium on Nitrogen in Grapes and Wine, Seattle, American Society of Enology and Viticulture Davis, California (USA) 67-77.
- Spring J.L., Ryser, J.P., Schwarz, J.J., Basler, P., Bertschinger, L. y Häseli, A.** (2003) Données de base pour la fumure en viticulture. (Revisión 2003). Suplemento de 24 páginas en Revue Suisse de Viticulture, Arboriculture et Horticulture, 35(4).
- Spurgeon, S.L. y Porter, J.W.** (1980) Carotenoids. En: The biochemistry of plants vol. 4, Lipids: structure and function (Eds. P.K. Stumpf, E.E. Conn) Academic Press, New York (USA).
- Strauss, C.R., Dimitriadis, E., Wilson, B. y Williams, P.J.** (1986b) Studies on the hydrolysis of two megastigma-3,6,9-triols rationalizing the origins of some volatile C13 norisoprenoids of *Vitis vinifera* grapes. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 34: 145-149.
- Strauss, C.R., Wilson, B., Anderson, R. y Williams P.J.** (1987) Development of Precursors of C13 Nor-Isoprenoids Flavorants in Riesling Grapes. American Journal of Enology and Viticulture, 38: 23-27.
- Strauss, C.R., Wilson, B., Gooley, P.R. and Williams, P.J.** (1986a) Role of monoterpenes in grape and wine flavours. En: Biogenesis of aromas. pp 223-242 (T.H. Parliament y R. Croteau). American Chemical Society. Washington (USA).
- Sun, B., Ribes, A.M., Leandro, M.C., Belchior, A.P. y Spranger, M. I.** (2006) Stilbenes: Quantitative extraction from grape skins, contribution of grape solids to wine and variation during wine maturation. Analytica Chimica Acta, 563: 382-390.
- Taillandier, P., Ramón-Portugal, F., Fuster, A. y Strehaiano, P.** (2007) Effect of ammonium concentration on alcoholic fermentation kinetics by wine yeasts for high sugar content. Food Microbiology, 24: 95-100.
- Tarara, J.M., Lee, J., Spayd, S.E. y Scagel, C.F.** (2008) Berry Temperature and Solar Radiation Alter Acylation, Proportion, and Concentration of Anthocyanin in Merlot Grapes. American Journal of Enology and Viticulture, 59: 235-247.

- Tarr, P.L., Dreyer, M.L., Athanas, M., Shahgholi, M., Saarloos, K. y Second, T.P.** (2013) A metabolomics based approach for understanding the influence of terroir in *Vitis vinifera* L. *Metabolomics*, 9: S170-S177.
- Thomas, G.** (1982) Exchangeable cations. En: *Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and Microbiological Properties. Agronomy Monograph 9* (2^a. Ed.).
- Timberlake, C.F. y Bridle, P.** (1980) Anthocyanins. En: *Developments in Food Colours*, Vol.1. pp 115-149 (Ed. J. Walford). Applied Science Publishers, Londres (UK).
- Tominaga, T., Masneuf, I. y Dubordieu, D.** (1995) A S-cysteine conjugate precursor of aroma of white Sauvignon. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin* 29: 227-232.
- Tominaga, T., Peyrot des Gachons, C. y Dubourdieu, D.** (1998) A New Type of Flavor Precursors in *Vitis vinifera* L. cv. Sauvignon Blanc: S-cysteine conjugates. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 46: 5215-5219.
- Tonietto, J.** (1999) Les macroclimats viticoles mondiaux et l'influence du mésoclimat sur la typicité de la Syrah et du Muscat de Hambourg dans le Sud de la France: Méthodologie de Caractérisation. Thèse Doctorat. Ecole Nationale Supérieure Agronomique, Montpellier (France).
- Tonietto, J. y Carbonneau, A.** (2004) A multicriteria climatic classification system for grape-growing regions worldwide. *Agricultural and Forest Meteorology*, 124: 81-97.
- Torrea, D., Fraile, P., Garde, T. and Ancin, C.** (2003) Production of volatile compounds in the fermentation of Chardonnay must inoculated with two strains of *Saccharomyces cerevisiae* with different nitrogen demands. *Food Control*, 14: 565-571.
- Treeby, M.T., Holzapfel, B.P., Walker, R.R. y Nicholas, P.R.** (1998) Profiles of free amino acids in grapes of grafted Chardonnay grapevines. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 4: 121-126.
- Trioli, G. y Paronetto, L.** (1992) Relazioni tra componente azótate dei mosti e qualità dei vini. *Vignevini*, 1/2: 29-36.
- Ubalde, J.M., Sort, X., Zayas, A. y Poch, R.M.** (2010) Effects of soil and climatic conditions on grape ripening and wine quality of Cabernet Sauvignon. *Journal of Wine Research*, 21: 1-17.

- Urhausen, S., Brienens, S., Kapala, A. y Simmer, C.** (2011) Climatic conditions and their impact on viticulture in the Upper Moselle region. *Climatic Change*, 109: 349-373.
- Valdés, E.** (1997) Incidencia de la tecnología empleada en compuestos responsables de la calidad de un vino blanco. Tesis Doctoral. Universidad de Extremadura. Badajoz (España).
- Valdés, E., Vilanova, M., Sabio, E. y Benalte, M.J.** (2011) Clarifying agents effect on the nitrogen composition in must and wine during fermentation. *Food Chemistry*, 125: 430-437.
- van Leeuwen, C. Bois, B., Roby, J.P. y Resseguier, L.** (2012) Towards a unified terroir zonig methodology in viticulture. IXe Congrès International des Terroirs vitivinicoles: 8-1 – 8-4.
- van Leeuwen, C., Friant, P., Choné, X., Tregoat, O., Koundouras, S. y Dubourdieu, D.** (2004) Influence of Climate, Soil, and Cultivar on Terroir. *American Journal of Enology and Viticulture*, 55: 207-217.
- van Leeuwen, C. y Seguin, G.** (2006) The concept of terroir in viticulture. *Journal of Wine Research*, 17: 1-10.
- Vaudour, E.** (2003) Les terroirs viticoles. Définitions, caractérisation et protection. Dunod, Paris (France).
- Versini, G.** (2003) Cosa c'è dietro l'aroma dei vini? *L'assaggio*, 2: 21-27.
- Versini, G., Fedrizzi, B., Ferrarini, R., Finato, F., Casarotti, E., Piubelli, G. y Cipriani, M.** (2010) Free and potential aroma compounds and sensory profile in long-time grape skin macerated white wines. Proceedings of the 240th National Meeting of the American Chemical Society. Boston (USA).
- Vila, I., Sablayrolles, J. M., Gerland, C., Baumes, R., Bayoneve, C. y Barre, P.** (2000) Comparison of aromatic and neutral yeast strains: Influence of vinification conditions. *Die Wein-Wissenschaft*, 55: 59-66.
- Vilanova, M., Campo, E., Escudero, A., Graña, M., Masa, A. y Cacho, J.** (2012) Volatile composition and sensory properties of *Vitis vinifera* red cultivars from North West Spain: Correlation between sensory and instrumental analysis. *Analytica Chimica Acta*, 720: 104-111.

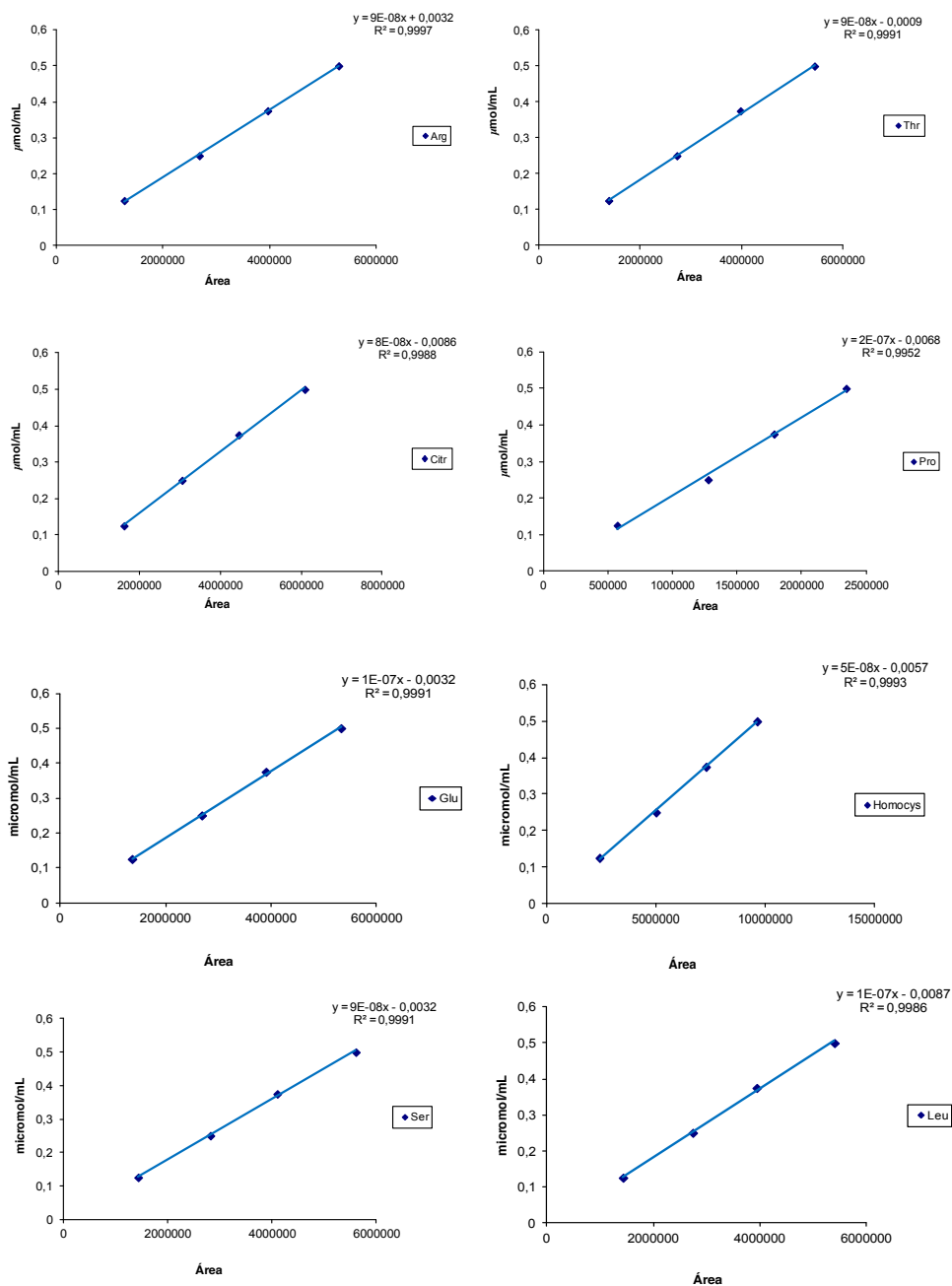
- Vilanova, M., Genisheva, Z., Bescansa, L., Masa, A. y Oliveira, J.M.** (2009) Volatile composition of wines from *Vitis vinifera* Agudelo, Serradelo and Blanco Lexítimo from Betanzos (NW Spain). *Journal of the Institute of Brewing*, 115: 35-40.
- Vilanova, M. y Soto, B.** (2005) The impact of geographic origin on sensory properties of *Vitis vinifera* cv. *Mencía*. *Journal of Sensory Studies*, 20: 503-511.
- Voirin S.G., Baumes R.L., Bittet S.M., Günata Y.Z., Bayonove C.L.** (1990) Novel monoterpene disaccharide glycosides of *Vitis vinifera* grapes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 38: 1373-1378.
- Vos, P.A. y Gray, R.S.** (1979) The Origin and Control of Hydrogen Sulphide During Fermentation of Grape Must. *American Journal of Enology and Viticulture*, 30:187-197.
- Webb, L.B., Watterson, I., Bhend, J., Whetton, P.H. y Barlow, E.W.R.** (2013) Global climate analogues for winegrowing regions in future periods: projections of temperature and precipitation. Australian Society of Viticulture and Oenology Inc.
- White, R.E.** (2003) *Soils for Fine Wines*. Oxford University Press. New York (USA).
- Williams, P.I., Sefton, M.A. y Francis, I.L.** (1992) Glycosidic precursors of varietal grape and wine flavor. En: *Flavor Precursors*. American Chemical Society Symposium, serie 490: 74-86. (Eds. T.R. Gary, R. Takeoka y M. Guntert.
- Williams, P. I., Sefton, M.A. y Marinos, V.A.** (1993) Hydrolytic flavor release from non volatile precursors in fruit, wines and some other plant derived foods. En: *Proceeding of the 3rd International Hearman and Reiner Symposium (VCH)* pp 283-290. Ed. H.R. Mori.
- Winkler, A.J, Cook, J.A., Kliewer, W.M. y Lider, L.A.** (1974) *General Viticulture*. University of California. California (USA).
- Winterhalter, P.** (1992) Oxygenated C13 norisoprenoids. En: *Flavour Precursors. Thermal and Enzymatic Conversions*, CS Symposium, Washington, Série 490:98-115. Eds. R. Teranishi, G. Takeoka, y M. Guntert.
- Yang, J., Martinson, T.E. y Liu, R.H.** (2009) Phytochemical profiles and antioxidant activities of wine grapes. *Food Chemistry*, 116: 332-339.

- Yasui, Y., Yunoki, K., Naito, A., Kawaguchi, M. y Ohnishi, M.** (2002) Effects of weather conditions and aging on resveratrol concentration in red wines. *Journal of the Japan Society of Food Science and Technology*, 49: 220-227.
- Zamora, R., Mesias, J.L. y Henao, F.** (1985) Presencia y evolución de N₂ amínico total y aminoácidos libres en el curso de la fermentación alcohólica. *Semana Vitivinícola*, 2052-2053: 13-16.
- Zamuz, S.** (2013) Estudio da composición fenólica da caste Albariño (*Vitis vinífera* L.) na Denominación de Orixe Rías Baixas. Tesis Doctoral. Universidad de Vigo. Pontevedra (España).
- Zemni, H., Souid, I., Ben Salem, A., Fathalli, N., Mliki, A. y Ghorbel, A.** (2005) Aromatic Potential of Grapevines Cultivated in Northern and Souther Tunisia. *Acta Horticulturae*, 689: 87-94.
- Zerihun, A. y Treeby, M.T.** (2002) Biomass distribution and nitrate assimilation in response to N supply for *Vitis vinífera* L. cv. Cabernet Sauvignon on five rootstock genotypes. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 8: 157-162.
- Zsófi, Zs., Gál, L., Szilágyi, Z., Szúcs, E., Marschall, M., Nagy, Z. y Baló, B.** (2009) Use of stomatal conductance and pre-dawn water potential to classify terroir for the grape variety Kékfrankos. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 15: 36-47.
- Zsófi, Zs., Tóth, E., Rusjan, D. y Bálo, B.** (2011) Terroir aspects of grape quality in a cool climate wine region: Relationship between water deficit, vegetative growth and berry sugar concentration. *Scientia Horticulturae*, 127: 494-499.
- Zufferey, V. y Murisier, F.** (2004) Étude des terroirs viticoles vaudois (Suisse). Comportement de la vigne en fonction des conditions pedo-climatiques. Agroscope RAC Changins, Centre viticole du Caudoz. CH-1009, Pully. Rapport Final. 222 p.



ANEXOS

Anexo I: Algunas rectas de regresión empleadas en la cuantificación de compuestos aminoacídicos.



Anexo II: Resultados de los análisis químicos de mosto del control de maduración de los años 2009 a 2012 en la D.O. Ribeira Sacra.

Año	Zona	Muestreo	°Brix	GAP	Azúcar g/l	Azúcar g/kg	Acidez	pH
2009	AM1	1	19,90	11,30	190,80	176,50	6,70	3,41
2009	AM1	2	21,20	12,10	205,70	189,20	4,90	3,64
2009	AM1	3	22,70	13,20	222,90	203,80	6,10	3,53
2009	AM1	4	23,80	13,90	235,80	214,60	4,60	3,70
2010	AM1	1	17,70	9,90	165,90	154,80	7,20	3,32
2010	AM1	2	19,20	10,90	182,80	169,50	6,10	3,33
2010	AM1	3	20,60	11,70	198,60	183,30	5,40	3,28
2010	AM1	4	22,70	13,20	222,90	203,80	3,80	3,60
2011	AM1	1	17,40	9,70	162,60	151,90	6,00	3,32
2011	AM1	2	19,00	10,70	180,50	167,60	5,40	3,26
2011	AM1	3	19,20	10,90	182,80	169,50	5,70	3,31
2011	AM1	4	19,60	11,10	187,40	173,50	5,00	3,29
2012	AM1	1	16,20	8,80	149,20	140,10	8,10	3,12
2012	AM1	2	18,20	10,10	171,50	159,70	6,70	3,14
2012	AM1	3	19,70	11,20	188,60	174,50	6,20	3,20
2012	AM1	4	21,20	12,10	205,70	189,20	5,20	3,32
2009	AM2	1	20,30	11,60	195,30	180,10	6,40	3,58
2009	AM2	2	21,40	12,30	207,90	191,10	5,50	3,49
2009	AM2	3	21,00	12,00	203,30	187,20	6,00	3,48
2009	AM2	4	21,80	12,60	212,50	195,00	6,40	3,69
2009	AM2	5	23,20	13,50	228,70	208,70	4,90	3,30
2010	AM2	1	17,00	9,40	158,10	148,00	5,50	3,63
2010	AM2	2	18,80	10,60	178,30	165,60	4,60	3,56
2010	AM2	3	20,10	11,40	193,10	178,40	3,40	3,85
2010	AM2	4	20,30	11,60	195,30	180,10	3,30	3,70
2011	AM2	1	19,20	10,90	182,80	169,50	4,70	3,54
2011	AM2	2	18,80	10,60	178,30	165,60	4,00	3,48
2011	AM2	3	21,80	12,60	212,50	195,00	4,70	3,65
2011	AM2	4	22,50	13,00	220,60	201,80	4,30	3,75
2012	AM2	1	17,90	10,00	168,10	156,80	6,40	3,36
2012	AM2	2	18,40	10,30	173,70	161,60	6,30	3,36
2012	AM2	3	20,10	11,40	193,10	178,40	6,00	3,41
2012	AM2	4	22,10	12,80	216,00	198,00	5,00	3,45
2009	AM3	1	20,30	11,60	195,30	180,10	6,30	3,65
2009	AM3	2	21,00	12,00	203,30	187,20	6,00	3,51
2009	AM3	3	21,80	12,60	212,50	195,00	6,40	3,48
2009	AM3	4	21,60	12,50	210,30	193,10	6,10	3,36
2009	AM3	5	23,00	13,30	226,40	206,70	5,40	3,21
2010	AM3	1	19,00	10,70	180,50	167,60	6,30	3,61
2010	AM3	2	19,90	11,30	190,80	176,50	5,40	3,48
2010	AM3	3	21,20	12,10	205,70	189,20	4,60	3,62
2010	AM3	4	22,10	12,80	216,00	198,00	4,10	3,70
2010	AM3	5	23,80	13,90	235,80	214,60	3,50	3,30
2011	AM3	1	17,90	10,00	168,10	156,80	5,70	3,24

2011	AM3	2	19,20	10,90	182,80	169,50	4,70	3,30
2011	AM3	3	21,00	12,00	203,30	187,20	4,00	3,44
2011	AM3	4	21,80	12,60	212,50	195,00	4,40	3,38
2012	AM3	1	19,00	10,70	180,50	167,60	5,30	3,36
2012	AM3	2	18,80	10,60	178,30	165,60	5,70	3,34
2012	AM3	3	20,30	11,60	195,30	180,10	6,30	3,30
2012	AM3	4	20,80	11,90	201,10	185,30	5,80	3,36
2009	RS3	1	17,90	10,00	168,10	156,80	7,20	3,74
2009	RS3	2	19,40	11,00	185,10	171,50	6,90	3,60
2009	RS3	3	20,80	11,90	201,10	185,30	6,00	3,59
2009	RS3	4	21,80	12,60	212,50	195,00	5,40	3,20
2011	RS3	1	19,20	10,90	182,80	169,50	6,30	3,44
2011	RS3	2	20,10	11,40	193,10	178,40	4,70	3,40
2011	RS3	3	20,10	11,40	193,10	178,40	4,90	3,31
2011	RS3	4	22,10	12,80	216,00	198,00	4,10	3,34
2012	RS3	1	16,60	9,10	153,70	144,10	8,40	3,16
2012	RS3	2	17,90	10,00	168,10	156,80	8,00	3,17
2012	RS3	3	19,00	10,70	180,50	167,60	6,90	3,27
2012	RS3	4	21,00	12,00	203,30	187,20	4,60	3,51
2009	RS1	1	18,20	10,10	171,50	159,70	6,50	3,69
2009	RS1	2	19,00	10,70	180,50	167,60	7,70	3,54
2009	RS1	3	21,00	12,00	203,30	187,20	6,70	3,65
2009	RS1	4	22,30	12,90	218,30	199,90	5,00	3,11
2010	RS1	1	15,90	8,70	145,90	137,20	7,20	3,37
2010	RS1	2	17,40	9,70	162,60	151,90	6,00	3,25
2010	RS1	3	19,20	10,90	182,80	169,50	4,10	3,39
2010	RS1	4	19,90	11,30	190,80	176,50	3,90	3,30
2011	RS1	1	19,20	10,90	182,80	169,50	5,50	3,41
2011	RS1	2	20,80	11,90	201,10	185,30	5,70	3,33
2011	RS1	3	21,00	12,00	203,30	187,20	5,50	3,36
2011	RS1	4	23,20	13,50	228,70	208,70	4,00	3,23
2012	RS1	1	16,80	9,30	155,90	146,00	9,50	3,12
2012	RS1	2	19,00	10,70	180,50	167,60	9,20	3,20
2012	RS1	3	20,80	11,90	201,10	185,30	8,00	3,26
2012	RS1	4	21,80	12,60	212,50	195,00	5,70	3,57
2009	RS2	1	17,70	9,90	165,90	154,80	7,20	3,69
2009	RS2	2	18,80	10,70	178,30	165,60	6,50	3,45
2009	RS2	3	21,20	12,10	204,50	188,20	6,00	3,33
2009	RS2	4	22,10	12,80	216,00	198,00	5,10	3,10
2010	RS2	1	18,40	10,30	173,70	161,60	6,60	3,35
2010	RS2	2	19,40	11,00	185,10	171,50	5,50	3,21
2010	RS2	3	20,30	11,60	105,30	180,10	4,00	3,47
2010	RS2	4	22,30	12,90	218,30	199,90	3,40	3,38
2011	RS2	1	19,00	10,70	180,50	167,60	6,30	3,28
2011	RS2	2	20,30	11,60	105,30	180,10	6,00	3,25
2011	RS2	3	21,40	12,30	207,90	191,10	5,90	3,28
2011	RS2	4	22,50	13,00	220,60	201,80	4,00	3,32
2012	RS2	1	16,20	8,80	149,20	140,10	10,10	2,96

2012	RS2	2	20,10	11,40	193,10	178,40	7,30	3,10
2012	RS2	3	21,00	12,00	203,30	187,20	5,70	3,40
2012	RS2	4	22,00	12,70	214,80	196,90	4,70	3,28
2012	RS2	5	22,10	12,80	216,00	198,00	4,10	3,41
2009	RM1	1	16,80	9,30	155,90	146,00	8,00	3,69
2009	RM1	2	17,70	9,90	165,90	154,80	7,50	3,60
2009	RM1	3	18,60	10,40	176,00	163,60	7,00	3,45
2009	RM1	4	20,30	11,60	195,30	180,10	6,00	3,30
2010	RM1	1	15,60	8,60	142,60	134,20	10,10	3,40
2010	RM1	2	17,90	10,00	168,10	156,80	9,80	3,27
2010	RM1	3	17,90	10,00	168,10	156,80	7,00	3,27
2010	RM1	4	19,00	10,70	180,50	167,60	6,40	3,46
2011	RM1	1	15,90	8,70	145,90	137,20	7,30	3,21
2011	RM1	2	17,70	9,90	165,90	154,80	7,50	3,30
2011	RM1	3	18,40	10,30	173,70	161,60	6,30	3,33
2011	RM1	4	20,10	11,40	193,10	178,40	5,50	3,46
2011	RM1	5	21,20	12,10	205,70	189,20	4,80	3,40
2012	RM1	1	17,90	10,00	168,10	156,80	9,80	3,04
2012	RM1	2	19,70	11,20	188,60	174,50	7,80	3,19
2012	RM1	3	21,00	12,00	203,30	187,20	7,80	3,25
2012	RM1	4	21,60	12,50	210,30	193,10	6,00	3,46
2012	RM1	5	21,00	12,00	203,30	187,20	5,40	3,59
2009	RM2	1	15,60	8,60	142,60	134,20	9,50	3,98
2009	RM2	2	16,40	9,00	151,50	142,10	8,70	3,61
2009	RM2	3	17,00	9,40	158,10	148,00	6,00	3,45
2009	RM2	4	19,20	10,90	182,30	169,50	5,20	3,30
2010	RM2	1	17,00	9,40	158,10	148,00	10,10	3,09
2010	RM2	2	17,20	9,50	160,40	150,00	7,60	3,15
2010	RM2	3	19,00	10,70	180,50	167,60	7,60	3,25
2010	RM2	4	21,10	11,40	204,50	188,20	4,90	3,57
2011	RM2	1	18,80	10,60	178,30	165,60	7,70	3,24
2011	RM2	2	19,70	11,20	188,60	174,50	7,30	3,32
2011	RM2	3	21,00	12,00	203,30	187,20	6,10	3,40
2011	RM2	4	21,40	12,30	207,90	191,10	5,80	3,36
2012	RM2	1	15,90	8,70	145,90	137,20	11,60	3,00
2012	RM2	2	17,20	9,50	160,40	150,00	9,60	3,05
2012	RM2	3	20,10	11,40	193,10	178,40	6,90	3,24
2012	RM2	4	21,60	12,50	210,30	193,10	6,10	3,42
2012	RM2	5	22,10	12,80	216,00	198,00	5,40	3,38
2009	RM3	1	16,80	9,30	155,90	146,00	8,60	3,85
2009	RM3	2	17,50	9,60	163,70	152,90	8,30	3,65
2009	RM3	3	18,40	10,30	173,70	161,60	7,00	3,54
2009	RM3	4	19,70	11,20	188,60	174,50	6,20	3,43
2009	RM3	5	20,10	11,40	193,10	178,40	5,30	3,24
2010	RM3	1	16,60	9,10	153,70	144,10	8,00	3,14
2010	RM3	2	18,80	10,60	178,30	165,60	7,00	3,30
2010	RM3	3	18,80	10,60	178,30	165,60	6,10	3,29
2010	RM3	4	19,40	11,00	185,10	171,50	4,60	3,10

2011	RM3	1	18,20	10,10	171,50	159,70	6,00	3,24
2011	RM3	2	18,40	10,30	173,70	161,60	6,10	3,20
2011	RM3	3	20,60	11,70	198,60	183,30	5,50	3,26
2011	RM3	4	21,00	12,00	203,30	187,20	5,80	3,44
2012	RM3	1	18,60	10,40	176,00	163,60	8,60	3,15
2012	RM3	2	20,10	11,40	193,10	178,40	8,40	3,17
2012	RM3	3	21,40	12,30	207,90	191,10	6,70	3,34
2012	RM3	4	21,40	12,30	207,90	191,40	5,00	3,44
2012	RM3	5	21,80	12,60	212,50	195,00	4,40	3,56
2009	CH1	1	16,60	9,80	153,70	144,10	9,30	3,61
2009	CH1	2	19,00	10,70	180,50	167,60	8,00	3,54
2009	CH1	3	19,70	11,20	188,60	174,50	7,20	3,46
2009	CH1	4	21,00	12,00	203,30	187,20	5,80	3,21
2010	CH1	1	14,80	8,00	133,80	126,30	8,90	3,11
2010	CH1	2	17,00	9,40	158,10	148,00	6,90	3,33
2010	CH1	3	17,40	9,70	162,60	151,90	6,90	3,29
2010	CH1	4	21,00	12,00	203,30	187,20	4,10	3,15
2011	CH1	1	17,00	9,40	158,10	148,00	9,90	3,15
2011	CH1	2	17,90	10,00	168,10	156,80	6,70	3,25
2011	CH1	3	19,20	10,90	182,80	169,50	6,40	3,26
2011	CH1	4	20,20	11,50	194,20	179,40	5,50	3,37
2012	CH1	1	15,60	8,60	142,60	134,20	7,10	3,09
2012	CH1	2	15,40	8,40	140,40	132,30	10,00	2,95
2012	CH1	3	18,40	10,30	173,70	161,60	8,40	3,22
2012	CH1	4	20,30	11,60	195,30	180,10	6,40	3,40
2012	CH1	5	20,30	11,60	195,30	180,10	5,70	3,31
2009	CH2	1	16,40	9,00	151,50	142,10	7,70	3,69
2009	CH2	2	17,90	10,00	168,10	156,80	7,00	3,54
2009	CH2	3	18,20	10,10	171,50	159,70	6,40	3,34
2009	CH2	4	20,10	11,40	193,10	178,40	4,90	3,23
2011	CH2	1	17,90	10,00	168,10	156,80	7,30	3,21
2011	CH2	2	17,70	9,90	165,90	154,80	6,00	3,26
2011	CH2	3	20,10	11,40	193,10	178,40	6,60	3,19
2011	CH2	4	21,00	12,00	203,30	187,20	5,90	3,20
2012	CH2	1	15,40	8,40	140,40	132,30	7,80	2,98
2012	CH2	2	16,40	9,00	151,50	142,10	12,10	2,97
2012	CH2	3	20,10	11,40	193,10	178,40	8,00	3,19
2012	CH2	4	22,10	12,80	216,00	198,00	7,30	3,30
2012	CH2	5	22,50	13,00	220,60	201,80	5,90	3,22
2009	CH3	1	16,70	9,20	154,80	145,00	6,40	3,40
2009	CH3	2	17,40	9,70	162,60	151,90	5,50	3,54
2009	CH3	3	19,20	10,90	182,80	169,50	5,40	3,55
2009	CH3	4	19,40	11,00	185,10	171,50	5,00	3,22
2010	CH3	1	15,60	8,60	142,60	134,20	6,40	3,14
2010	CH3	2	16,80	9,30	155,90	146,00	5,40	3,27
2010	CH3	3	17,70	9,90	165,90	154,80	5,40	3,33
2010	CH3	4	17,90	10,00	168,10	156,80	3,80	3,25
2011	CH3	1	15,90	8,70	145,90	137,20	5,50	3,20

2011	CH3	2	16,80	9,30	155,90	146,00	5,00	3,23
2011	CH3	3	17,00	9,40	158,10	148,00	4,70	3,23
2011	CH3	4	19,90	11,30	190,80	176,50	4,70	3,33
2012	CH3	1	14,30	7,70	128,40	121,50	9,90	2,89
2012	CH3	2	15,50	8,50	141,50	133,30	7,80	3,11
2012	CH3	3	17,90	10,00	168,10	156,80	6,30	3,16
2012	CH3	4	20,10	11,40	196,50	181,40	4,70	3,24
2012	CH3	5	21,00	12,00	203,30	187,20	4,30	3,26
2009	QB1	1	17,20	9,50	160,40	150,00	8,70	3,40
2009	QB1	2	19,20	10,90	182,80	169,50	6,60	3,47
2009	QB1	3	19,70	11,20	188,60	174,50	5,80	3,49
2009	QB1	4	20,30	11,60	195,30	180,10	4,90	3,21
2010	QB1	1	18,40	10,30	173,70	161,60	6,70	3,38
2010	QB1	2	19,00	10,70	180,50	167,60	5,40	3,34
2010	QB1	3	19,20	10,90	182,80	169,50	4,60	3,55
2010	QB1	4	23,00	13,30	226,40	206,70	3,80	3,40
2011	QB1	1	17,70	9,90	165,90	154,80	5,40	3,43
2011	QB1	2	19,00	10,70	180,50	167,60	5,80	3,44
2011	QB1	3	21,20	12,10	205,70	189,20	5,40	3,58
2011	QB1	4	23,60	13,80	233,40	212,60	4,70	3,58
2012	QB1	1	14,80	8,00	133,80	126,30	8,60	3,20
2012	QB1	2	17,00	9,40	158,10	148,00	8,10	3,21
2012	QB1	3	21,00	12,00	203,30	187,20	6,60	3,30
2012	QB1	4	22,30	12,90	218,30	199,90	5,90	3,35
2009	QB2	1	17,20	9,50	160,40	150,00	8,60	4,25
2009	QB2	2	17,90	10,00	168,10	156,80	7,50	3,60
2009	QB2	3	19,70	11,20	188,60	174,50	6,40	3,56
2009	QB2	4	20,20	11,50	192,20	179,40	5,10	3,13
2010	QB2	1	16,40	9,00	151,50	142,10	9,30	3,19
2010	QB2	2	19,20	10,90	182,80	169,50	6,30	3,25
2010	QB2	3	20,80	11,90	201,10	185,30	4,70	3,35
2010	QB2	4	21,20	12,10	205,70	189,20	3,90	3,24
2011	QB2	1	19,00	10,70	180,50	167,60	6,30	3,37
2011	QB2	2	19,40	11,00	185,10	171,50	6,00	3,42
2011	QB2	3	19,00	11,30	180,50	167,60	4,70	3,36
2011	QB2	4	20,60	11,70	198,60	183,30	4,60	3,38
2012	QB2	1	13,20	7,00	116,50	110,70	10,10	2,86
2012	QB2	2	16,20	8,80	149,20	140,10	8,00	2,93
2012	QB2	3	17,90	10,00	168,10	156,80	5,40	3,06
2012	QB2	4	19,40	11,00	185,10	171,50	4,60	3,22
2009	QB3	1	16,40	9,00	151,50	142,10	7,30	3,45
2009	QB3	2	18,60	10,40	176,00	163,60	6,10	3,56
2009	QB3	3	18,80	10,60	178,30	165,60	5,90	3,44
2009	QB3	4	19,40	11,00	185,10	171,50	4,80	3,11
2010	QB3	1	16,40	9,00	151,50	142,10	7,20	3,39
2010	QB3	2	17,40	9,70	162,60	151,90	6,10	3,42
2010	QB3	3	18,70	10,50	177,20	164,80	6,10	3,42
2010	QB3	4	23,20	13,50	228,70	208,70	4,00	3,22

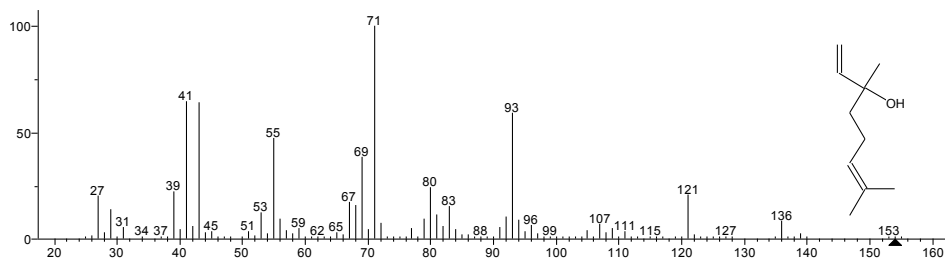
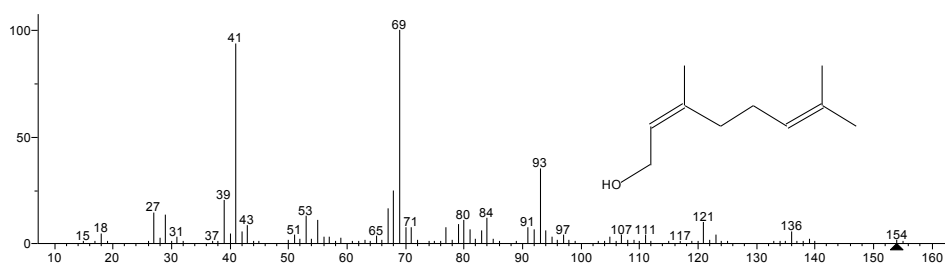
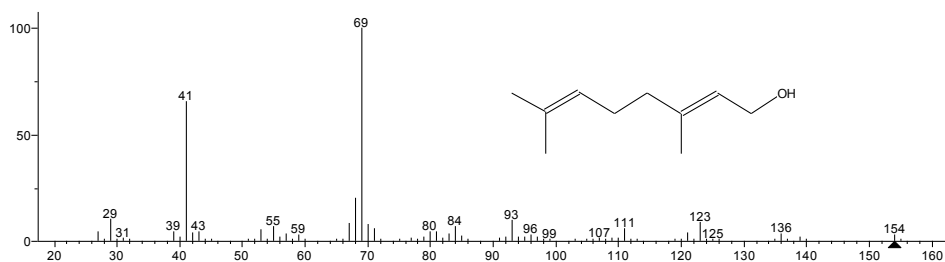
2011	QB3	1	18,20	10,10	171,50	159,70	6,40	3,37
2011	QB3	2	18,80	10,60	178,30	165,60	6,60	3,38
2011	QB3	3	19,00	10,70	180,50	167,60	6,10	3,45
2011	QB3	4	23,40	13,60	231,10	210,70	5,60	3,35
2012	QB3	1	14,10	7,60	126,20	119,50	10,10	3,56
2012	QB3	2	16,20	8,80	149,32	140,10	9,20	3,45
2012	QB3	3	17,30	9,60	161,50	151,00	6,40	3,19
2012	QB3	4	19,40	11,00	185,50	171,50	5,50	3,17

GAP: Grado alcohólico probable. Acidez como ácido tartárico (g/L).

Anexo III: Correlaciones obtenidas entre los diversos factores climáticos estudiados y los compuestos bioquímicos analizados.

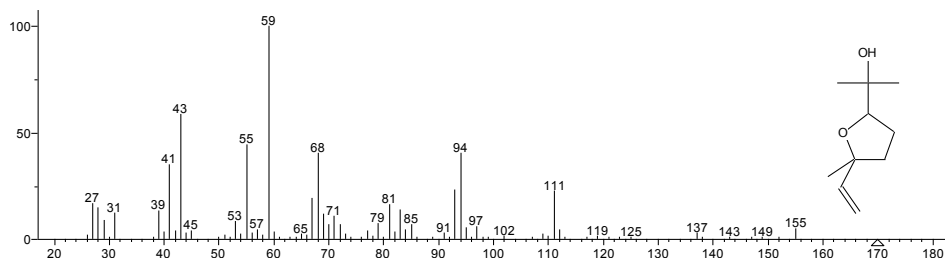
R ²	°Bix	Acidez	pH	Te	n°dT*≥20	n°dT*≥35	AT	IH	IW	IF
Polifenol totales	0,4279	0,0827	0,0191	0,0032	0,0227	0,3453	0,6332	0,0297	0,0284	0,8168
Antocianos	0,4317	0,0856	0,0197	0,0031	0,0223	0,3429	0,6324	0,0292	0,0286	0,8140
Flavonoles	0,5982	0,9580	0,2154	0,4246	0,4427	0,2283	0,1087	0,2112	0,4395	0,0057
Flavan-3-oles	0,4516	0,8875	0,1039	0,3296	0,3329	0,2010	0,0393	0,0888	0,4695	0,2927
Hidroxicinámicos	0,0209	0,0151	0,0729	0,4236	0,4310	0,2955	0,0383	0,1696	0,5488	0,2043
Estilbenos	0,8677	0,4029	0,4524	0,1014	0,1139	0,0638	0,4488	0,2233	0,0242	0,1608
Aromas totales	0,9752	0,7369	0,6548	0,2326	0,2626	0,1827	0,5445	0,2286	0,1362	0,0309
fracción libre	0,7584	0,9018	0,4748	0,0318	0,0306	0,0003	0,1361	0,0362	0,0149	0,0004
fracción ligado	0,9150	0,5080	0,6383	0,3833	0,4448	0,4321	0,7893	0,3669	0,2331	0,0776
Aminoácidos	0,6779	0,3119	0,4418	0,4148	0,5109	0,3146	0,3947	0,3373	0,2559	0,1248

Te: temperatura media efectiva; **n°dT*≥20:** número de días en que la temperatura media supera los 20 °C; **n°dT*≥35:** número de días en que la temperatura máxima supera los 35 °C; **AT:** amplitud térmica; **IH:** Índice de Huglin; **IW:** Índice de Winkler; **IF:** Índice del Frio Nocturno.

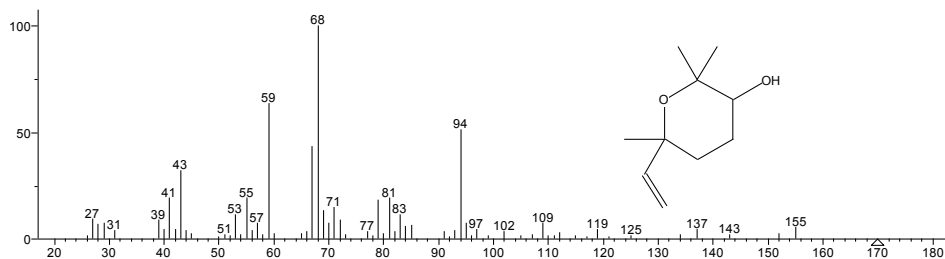
Anexo IV: Espectros de masas de los aromas identificados en los mostos (Canosa, P.).**Alcoholes monoterpénicos****Linalol****Nerol****Geraniol**

Óxidos y dioles monoterpénicos

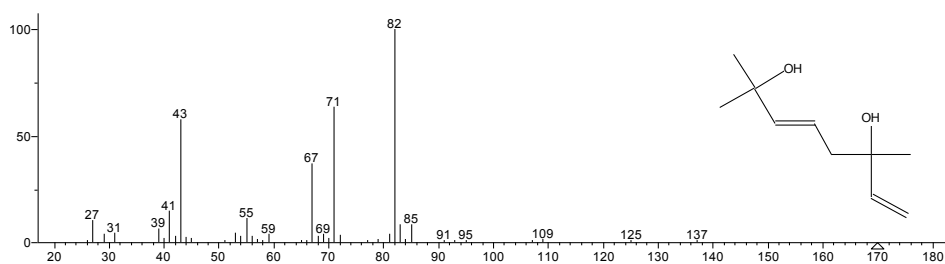
Óxido furánico de linalol, cis y trans



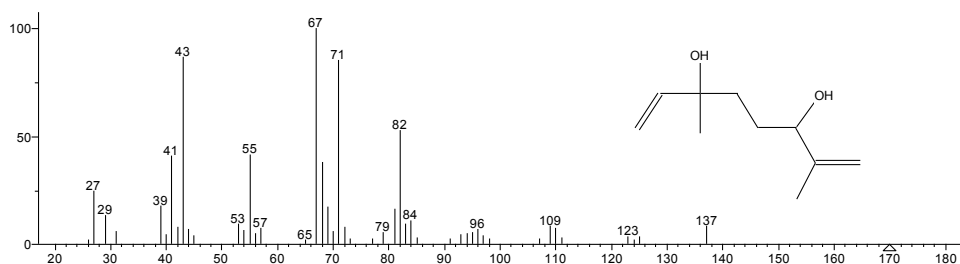
Óxido piránico de linalol, cis y trans



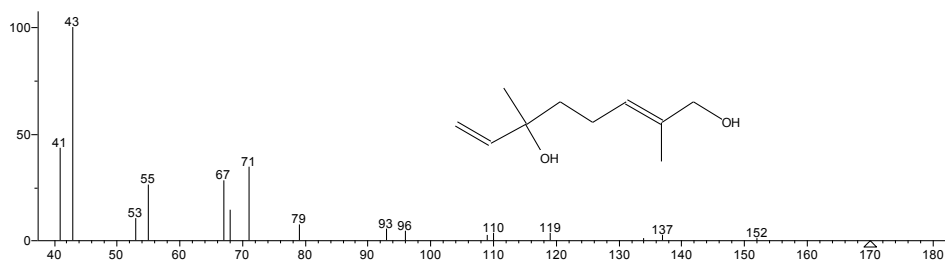
HO-Diendiol I



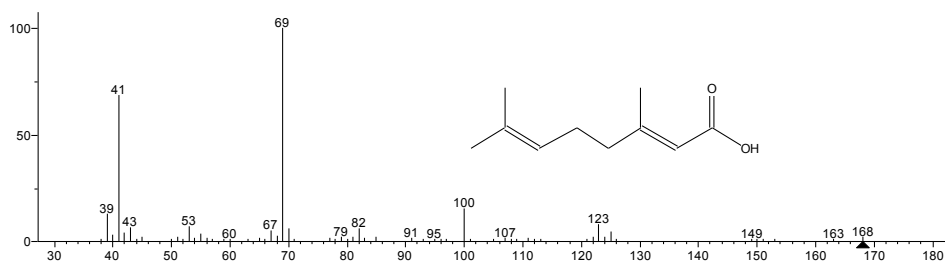
HO-Diendiol II



E- y Z-Hidroxilinalol

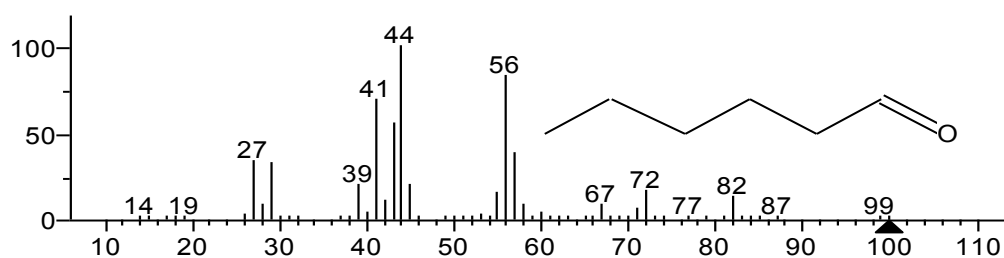


Ácido Geránico

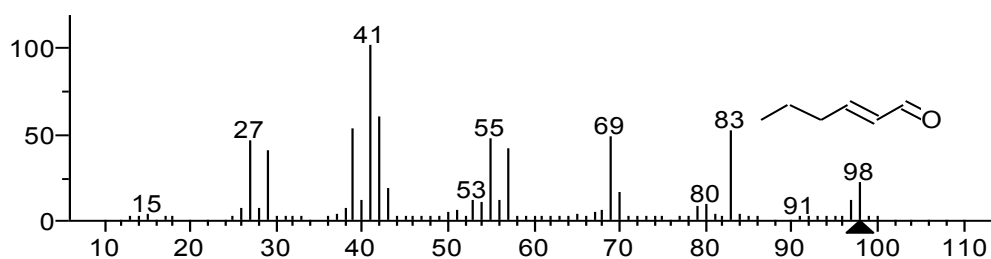


Compuestos C6

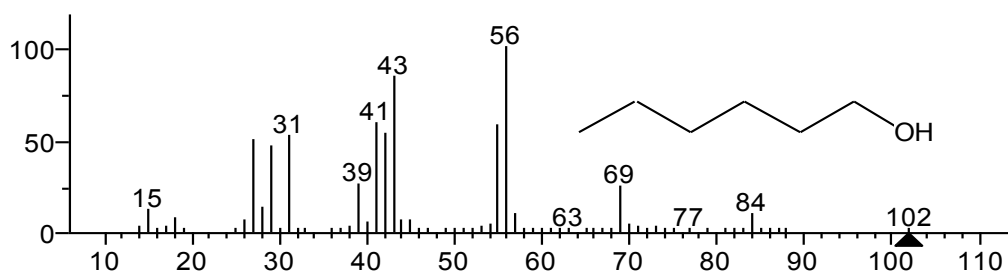
1-Hexanal



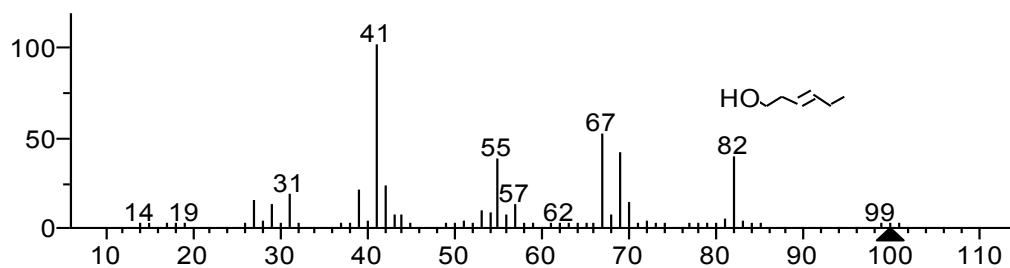
E-2-Hexenal



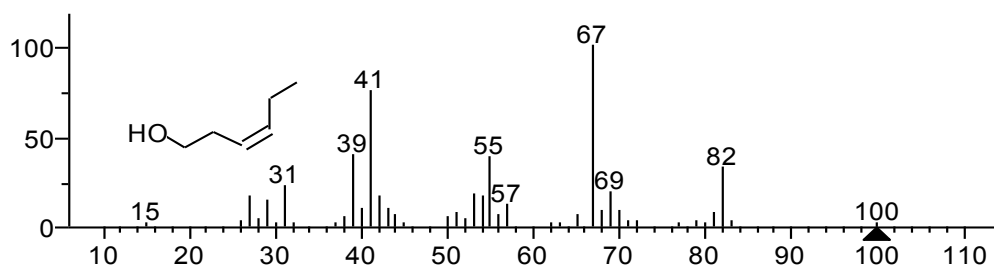
1-Hexanol



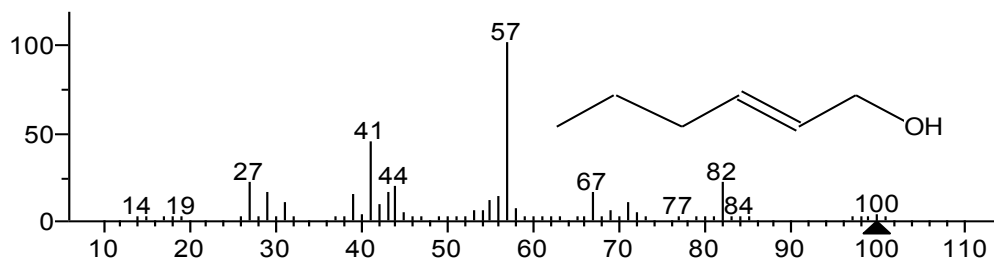
E-3-Hexen-1-ol



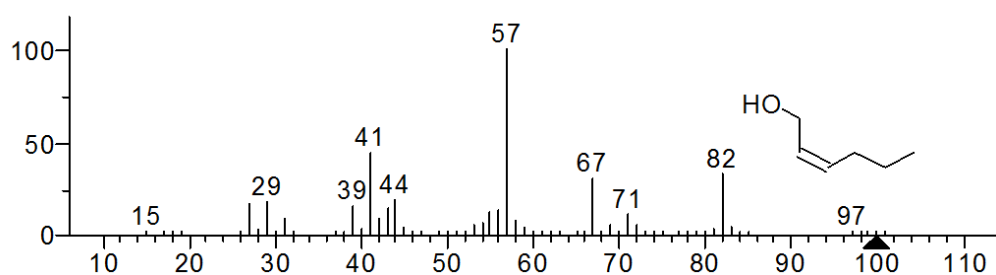
Z-3-Hexen-1-ol



E-2-Hexen-1-ol

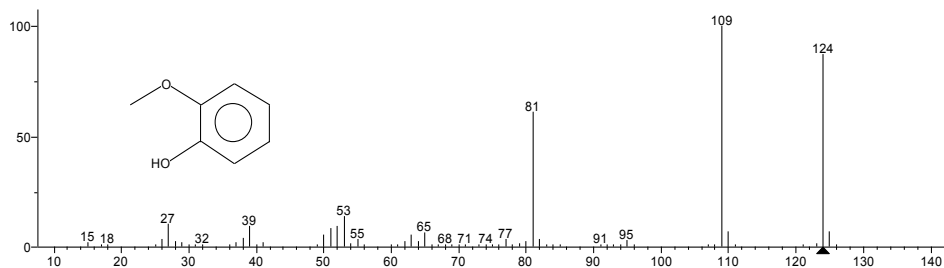


Z-2-Hexen-1-ol

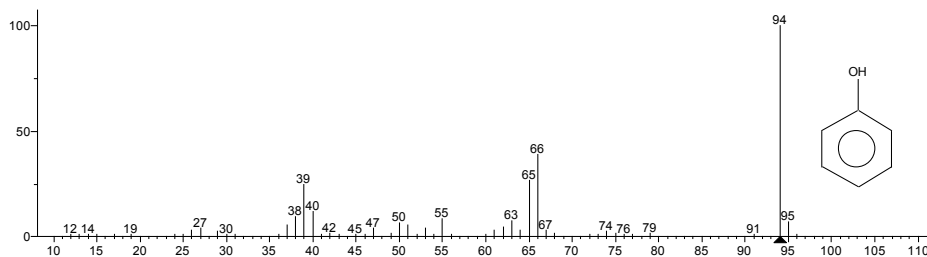


Fenoles volátiles

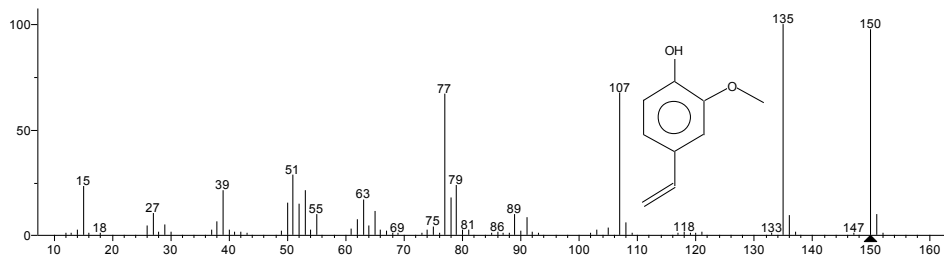
Guaiacol



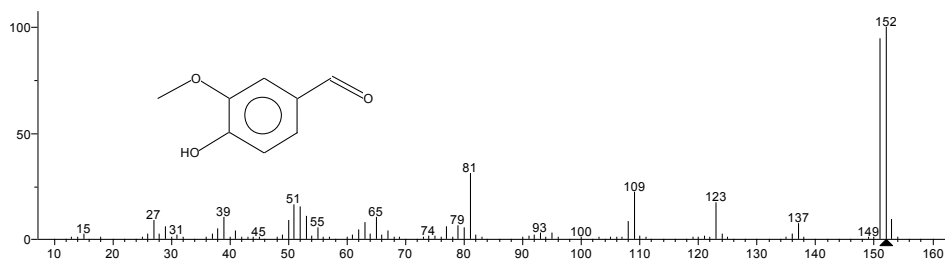
Fenol



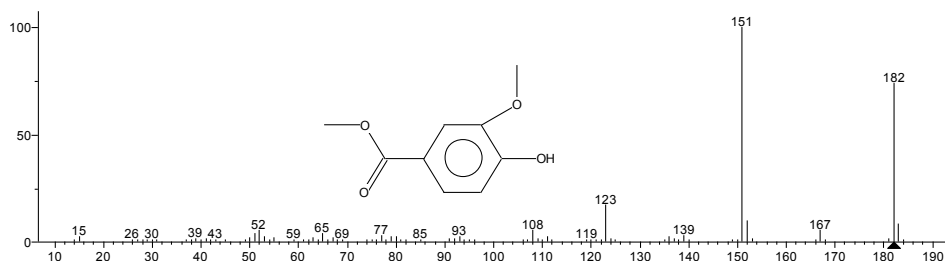
4-Viniguaiacol



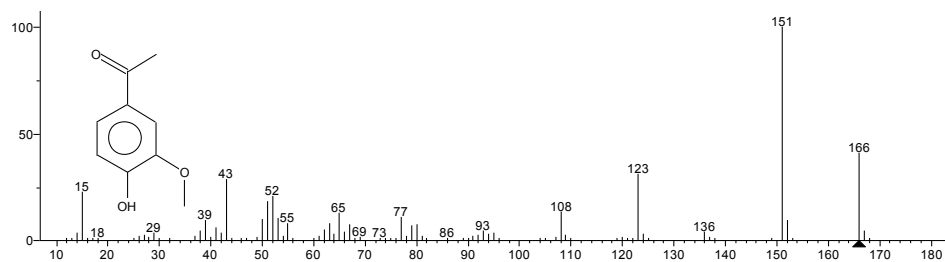
Vanilina



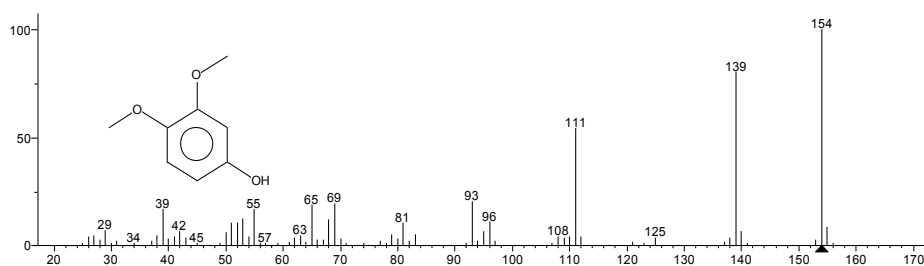
Metilvanilato



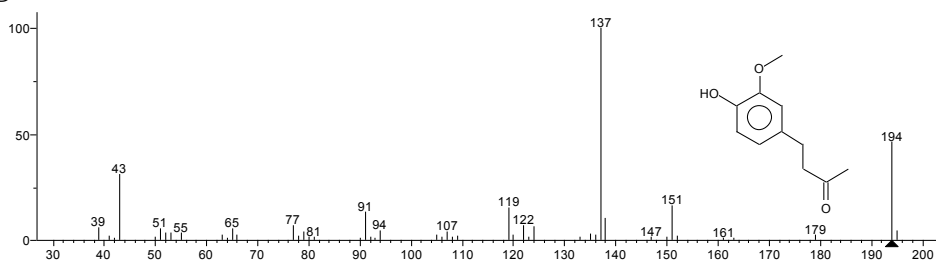
Acetovanilona



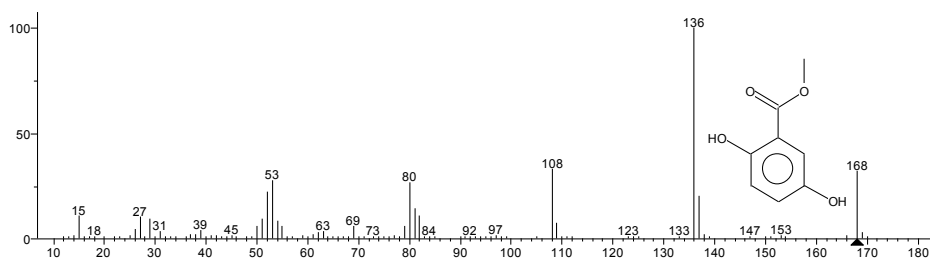
3,4-Dimetoxifenol



Zingerona

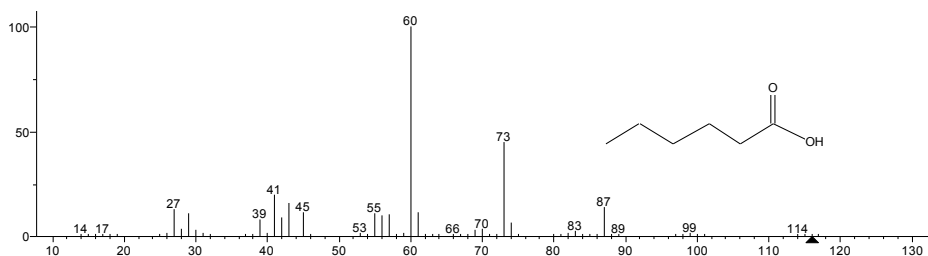


2,5-Dihidroxibenzoato de metilo

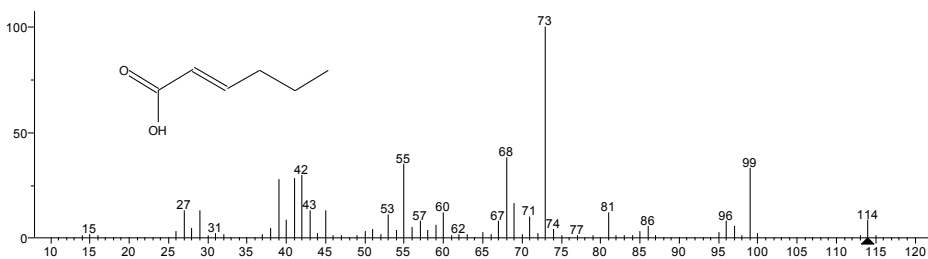


Ácidos grasos volátiles

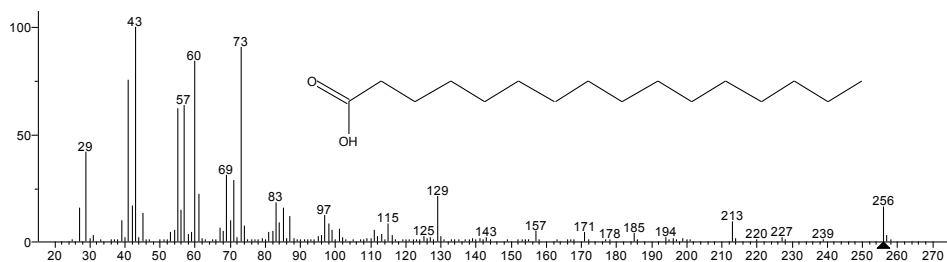
Ácido hexanoico



Ácido E-2-hexenoico

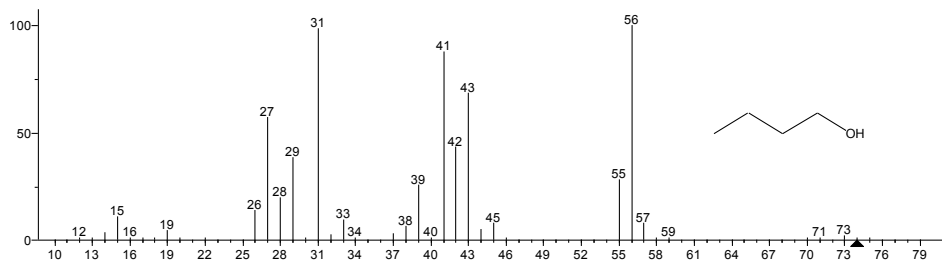


Ácido Hexadecanoico

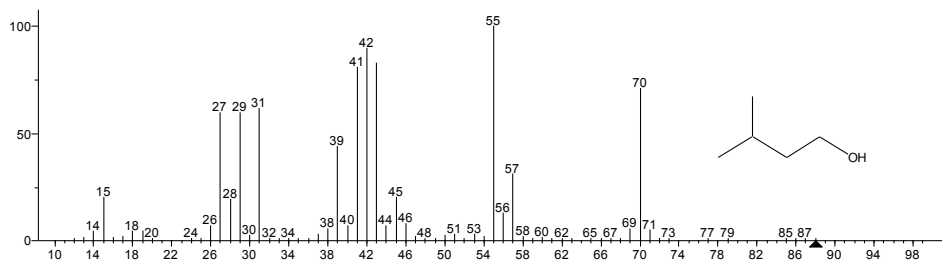


Alcoholes

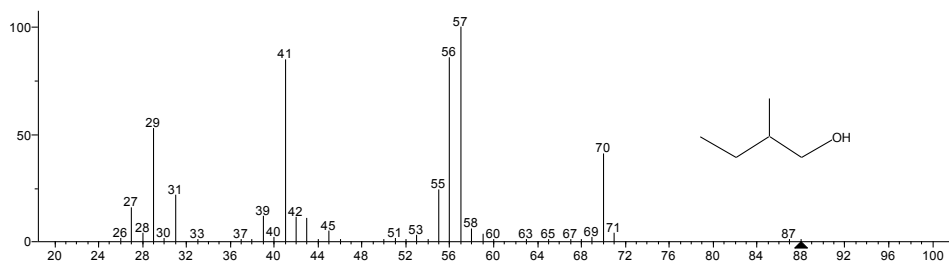
1-Butanol



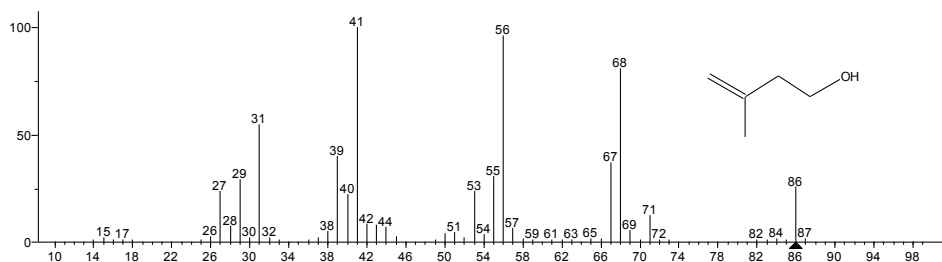
3-metil-1-butanol



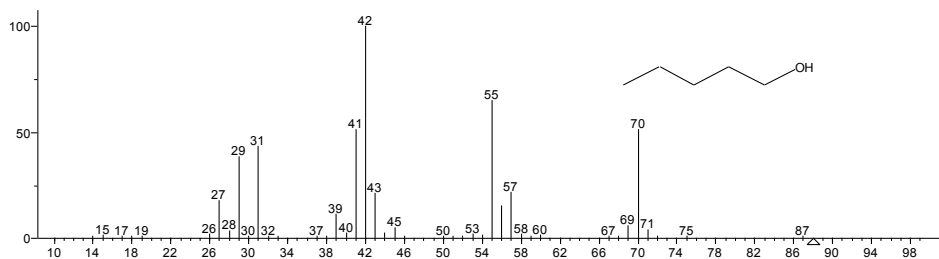
2-metil-1-butanol



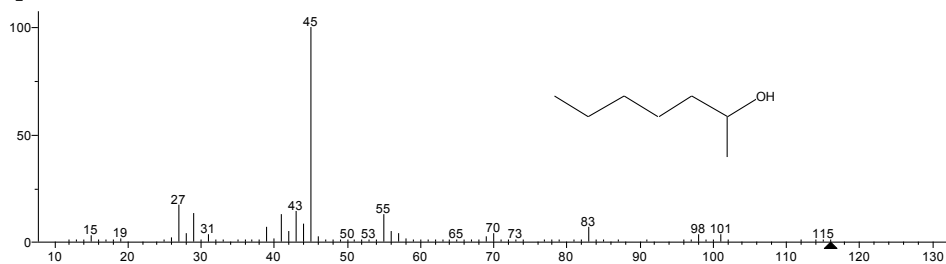
3-metil-3-buten-1-ol



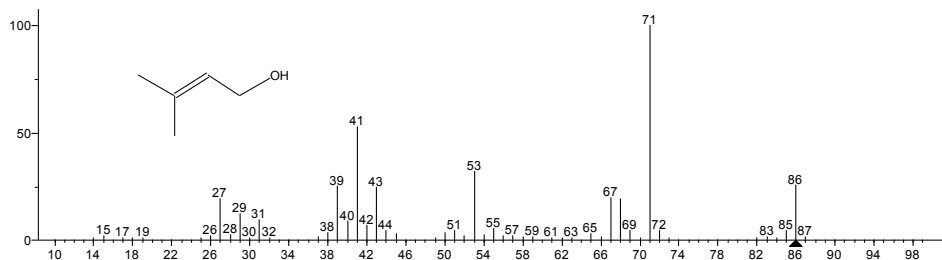
1-pentanol



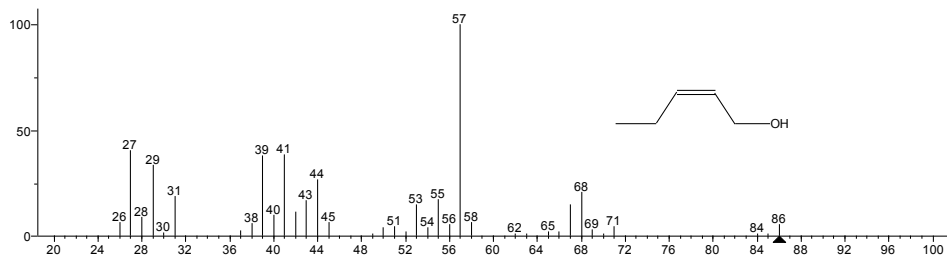
2-heptanol



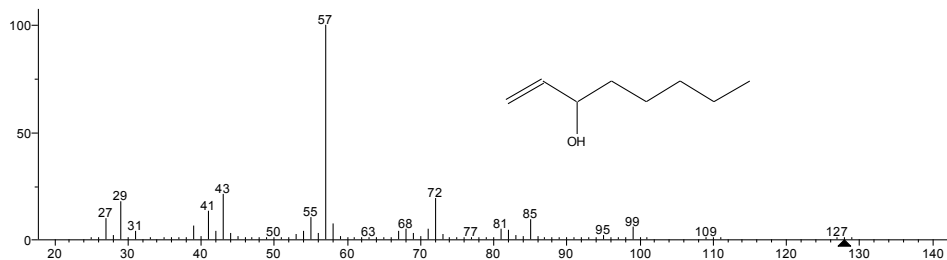
3-metil-2-buten-1-ol



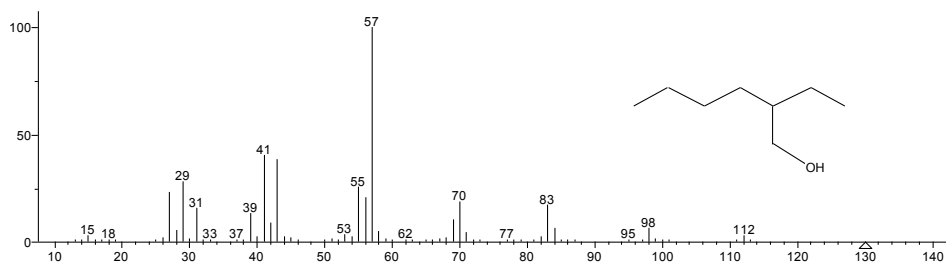
Z-2-penten-1-ol



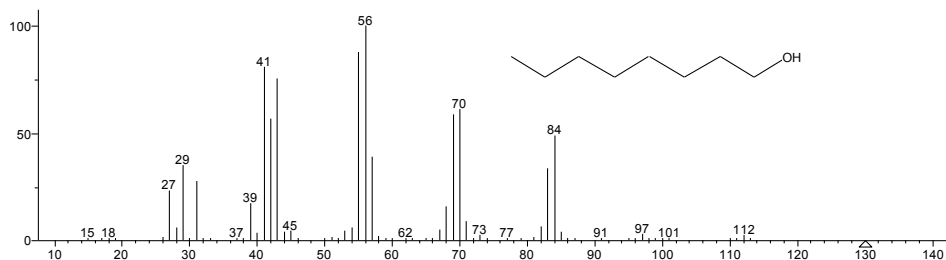
1-octen-3-ol



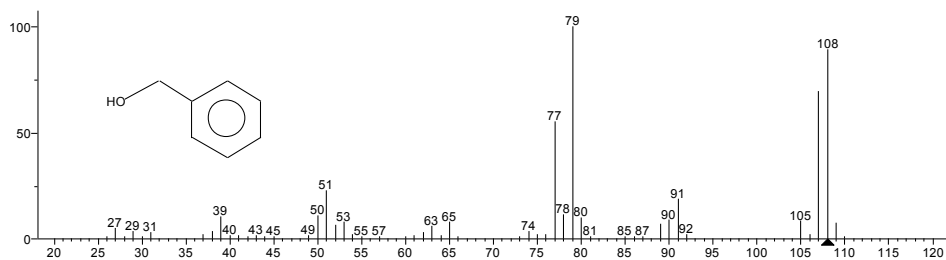
2-etil-1-hexanol



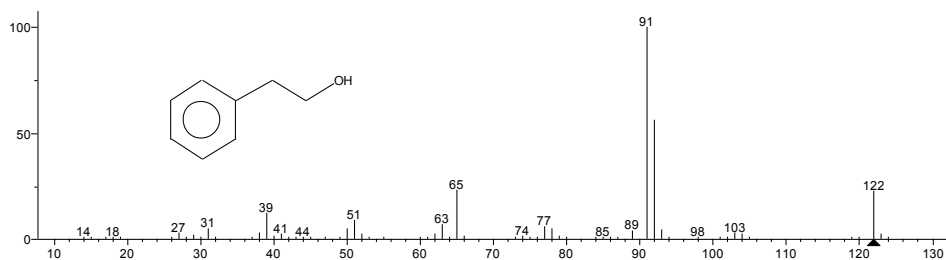
1-octanol

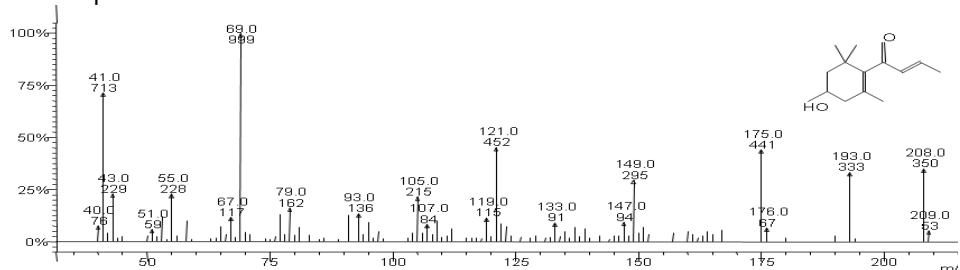
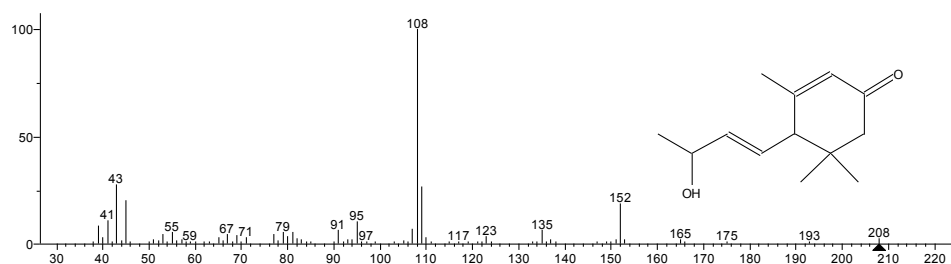
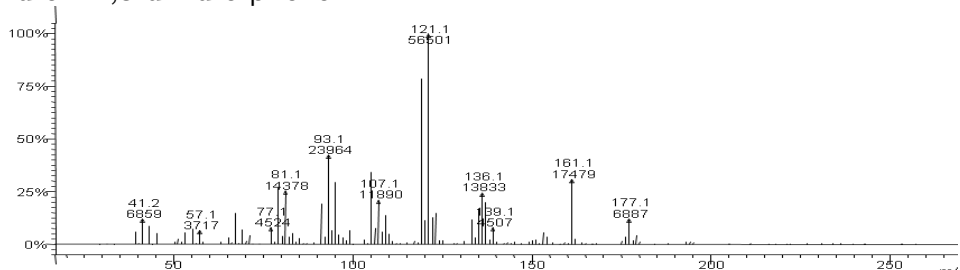


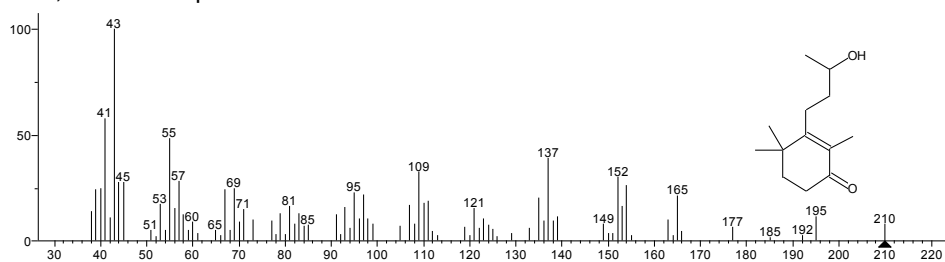
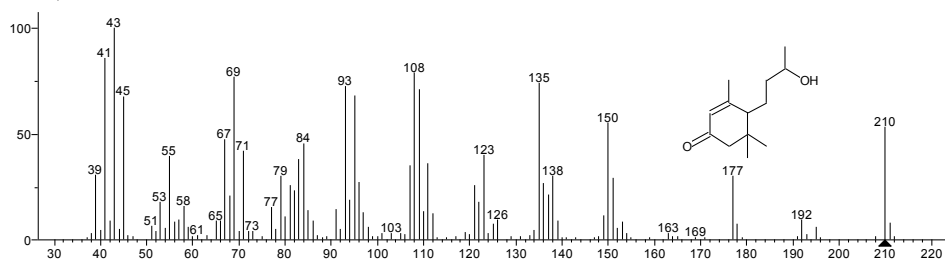
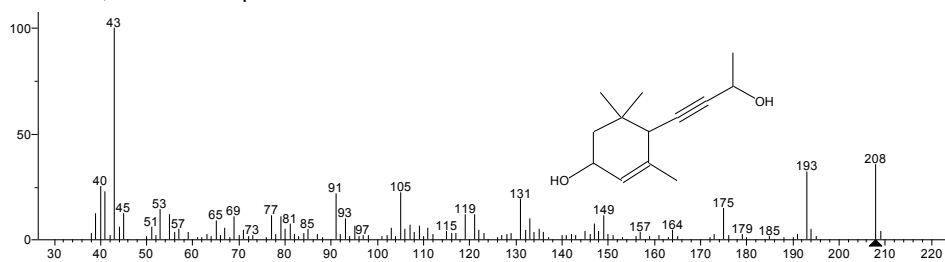
Alcohol bencílico



2-feniletanol

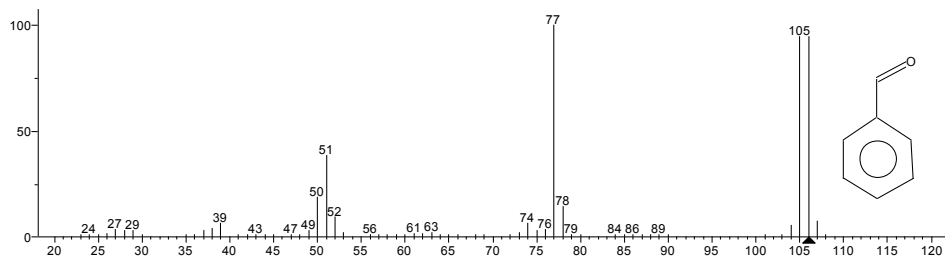


C13-norisoprenoides**3-hidroxi- β -damascona****3-oxo- α -ionol****3-hidroxi-7,8-dihidro- β -ionol**

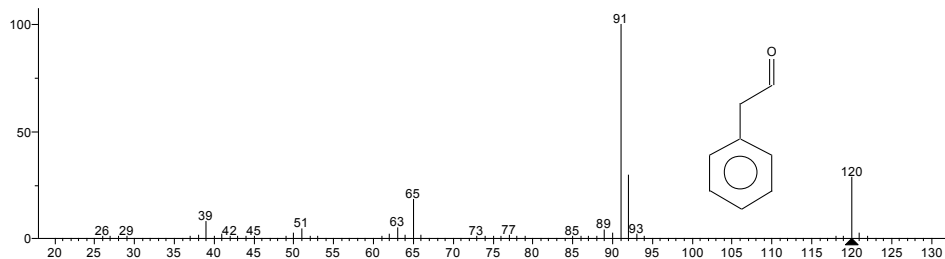
4-oxo-7,8-dihidro- β -ionol3-oxo-7,8-dihidro- α -ionol3-hidroxi-7,8-dihidro- β -ionol

Compuestos carbonílicos

Benzaldehído

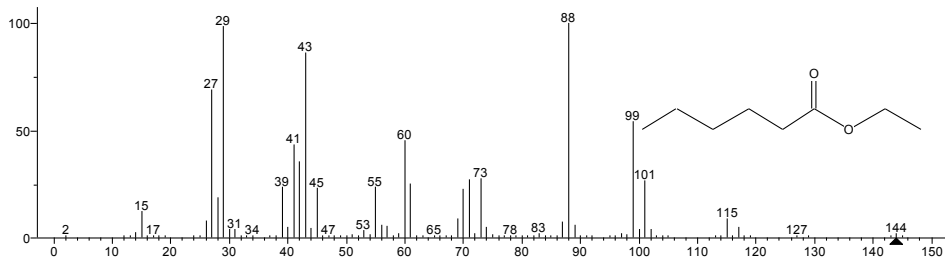


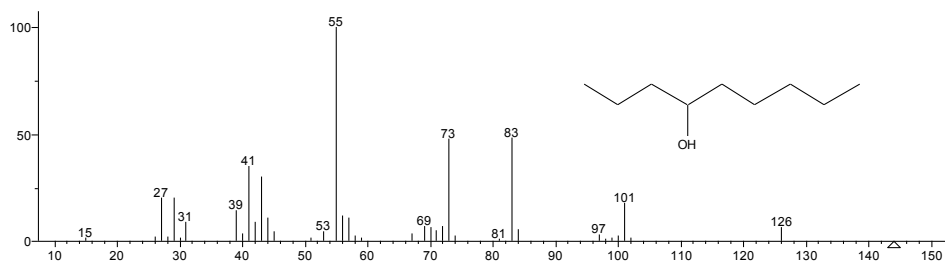
Feniletanal



Ésteres

Hexanoato de etilo



Patron interno**4-nonanol**

Anexo V-a. Concentración aminoacídica media (mg/L) para cada subzona y año de los compuestos del 1 al 16.

Pico		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Aminoácidos		Phser	Taur	Pea	Asp	Thr	Ser	Asn	Glu	Sarc	Gly	Ala	Citr	Aaba	Val	Cys	Met
2009	AM	2,8	59,6	3,4	15,1	38,8	27,5	7,3	39,2	20,4	15,5	2,9	103,3		21,2		0,3
2010	AM	6,6	83,4	5,8	23,6	95,3	62,9	63,8	114,1	26,8	24,3	7,6	199,2	4,2	76,7	0,6	14,2
2011	AM	6,4	89,4	5,1	14,7	73,9	46,2	12,9	37	16,7	18,6	5,3	167,3	2,1	35,3	0,5	7,1
2012	AM	13,9	65,5	11,3	26,4	59,7	40,6	19	42,4	12,6	16,3	7	139,9	6,5	29,9	2,1	13
Media ± SD		7,4±4,7	74,5 a ±5,9	6,4±3,4	19,9±6,0	66,9±23,8	44,3±14,6	25,8±25,8	58,2±37,4	19,1±6,0	18,7±4,0	5,7±2,1	152,4±40,7	4,3±2,2	40,8±24,6	1,1±0,9	8,6±6,4
2009	RS	5,8	68,1	7,1	26,3	124,4	65,3	28,1	100,5	42,5	23	7	277,8	4,3	48,8		8,6
2010	RS	6,6	63,7	6,5	23,5	125	63,7	19,3	68,9	37,3	24,7	6,8	207,5	3,2	66,6	0,5	13,1
2011	RS	7,2	86	6,2	14,1	68,5	46,9	5,8	43,5	23,6	21,4	4,8	135,2	1,5	37,1	0,5	7
2012	RS	14	58,7	11,5	29,3	74,4	47,8	17,4	61,6	16,5	19	7,1	157,8	7,8	32,6	2,2	15,1
Media ± SD		8,4±3,8	69,1±11,9	7,8±2,5	23,3±6,6	98,1±30,8	55,9±9,9	17,7±9,2	68,6±23,8	30,0±12,0	22,0±2,4	6,4±1,1	194,6±63,2	4,2±2,6	46,3±15,2	1,1±0,9	11,0±3,8
2009	RM	3,1	52,6	3,1	56,5	83,8	50,9	12,8	68,1	33,8	17,3	4	187	2,1	29,7		5,5
2010	RM	2,1	53,4	2	20,7	66,1	37,4	20,9	58,9	21,4	11,3	2,7	160,6	0,8	24,3		2,6
2011	RM	9,8	88,5	6,1	24,2	97	65,7	9,9	94,6	26,3	25,6	6,6	266,3	3,4	45,5	0,6	13
2012	RM	15	63	11	30,2	76,1	50,7	20,2	56,9	20,2	19,8	8	210,2	8	34,1	2,1	14,8
Media ± SD		7,5±6,1	64,3±16,8	5,5±4,0	32,9±16,2	80,8±13,0	51,2±11,6	15,9±5,5	69,6±17,3	25,4±6,2	18,5±5,9	5,3±2,4	206,0±45,0	3,6±3,1	33,4±9,0	1,3±1,0	9,0±5,8
2009	CH	5,4	49,4	4,4	25,5	85	57,8	22,1	97,8	29,5	15,6	5,4	263,4	3,3	28,8	0,4	4,3
2010	CH	3,9	62,9	3,1	18,8	77,5	46,1	18,2	59,5	19,6	13,2	3,8	176,7	1,5	25,9	0,2	2,2
2011	CH	7,1	78,7	4	18	83	51,7	13,7	56,2	18,5	21,4	6,6	230,2	3	37,6	0,8	7,3
2012	CH	13,1	55,8	10,8	34	85,1	52,5	31,8	63,8	16,8	16,3	7,5	210,3	9,3	32,5	2,2	17,2
Media ± SD		7,4±4,0	61,7±12,6	5,6±3,5	24,1±7,4	82,7±3,6	52,0±4,8	21,4±7,7	69,3±19,2	21,1±5,8	16,6±3,4	5,8±1,6	220,1±36,3	4,3±3,4	31,2±5,1	0,9±0,9	7,7±6,6
2009	QB	4,6	56,5	3,8	30,5	70,4	44,4	20,2	68,4	29,3	14,8	4,1	182	2,5	28		4,2
2010	QB	21,1	53,8	7,7	22,9	79,9	61,9	27,8	94,6	20,3	25,7	5,9	211,2	2,4	44	0,8	7,2
2011	QB	6,4	81,1	6,3	27,2	87,7	57,1	11,1	74,5	25,2	22,9	5,6	204,3	2,1	46,3	0,6	11,1
2012	QB	12,5	48	10,4	25,5	68,7	46,6	35,4	61,3	19,9	17,4	8,2	195,2	9	29,6		14,2
Media ± SD		11,2±7,5	59,9±14,6	7,0±2,8	26,6±3,2	76,7±8,9	52,5±8,4	23,6±10,4	74,7±14,3	23,7±4,5	20,2±5,0	5,9±1,7	198,2±12,6	4,0±3,3	37,0±9,5	0,7±0,2	9,2±4,4

Anexo V-b. Concentración aminoacídica media (mg/L) para cada subzona y año de los compuestos del 17 al 32.

Pico		17	18	19	20	21	22	23	24	26	27	28	29	30	31	32
Aminoácidos		Ile	Leu	Tyr	B-ala	Phe	Homocys	Gaba	Ethan	Orn	Lys	His	Trp	Arg	Hypro	Pro
2009	AM	9,2	14,3	0,2	3,9	5,8	40,2	14,7	6,5	1,5	2,4	12,7	15	191,2	69,7	420,8
2010	AM	52	64	0,8	8,4	20,1	78	22,4	10,1	13,6	9,6	57,1	57,9	444,4	217,5	562,6
2011	AM	19,7	27	2,1	3,9	12,4	63,5	19	4,6	2,7	6,1	22,1	30,3	352,8	72,7	456,6
2012	AM	18,3	22,4	9,8	10,7	14,1	54	18,7	6,5	8,6	11,3	26,1	33,6	320,3	5,7	344,8
Media ± SD		24,8±18,7	31,9±22,0	3,2±4,5	6,7±3,4	13,1±5,9	58,9±15,9	18,7±3,1	6,9±2,3	6,6±5,6	7,4±3,9	29,5±19,2	34,2±17,7	327,2±104,8	91,4±89,5	446,2±90,5
2009	RS	17,9	31,2	0,4	11,3	14,2	79	19,2	13,7	17,6	11,1	60,1	26,6	614	183,9	2572
2010	RS	39,4	51,9	1,3	9,1	18,6	65	19,2	9,6	8,1	10,4	61,2	43,2	555,1	124	2363
2011	RS	19	26,9	2,5	4,5	11,4	68,9	20,3	5,6	3	5,8	24,1	21,1	323,2	83,2	1701
2012	RS	19,8	24,8	10,9	10,7	16,4	52,8	19	6,2	10,8	10,6	31,2	28,1	348,1	34,6	1642
Media ± SD		24,0±10,3	33,7±12,4	3,8±4,8	8,9±3,1	15,2±3,1	66,4±10,9	19,4±0,6	8,8±3,7	9,8±6,1	9,5±2,4	44,2±19,3	29,8±9,5	460,1±146,1	106,4±63,3	523,1±89,1
2009	RM	11,4	21,5	0,6	4,5	8,3	42,4	15,5	8	5,7	6,2	30,9	13,9	513,6	122,7	1890
2010	RM	9,6	17,7	0,2	3	7,6	43,5	14,8	5	4,4	5,1	24,9	13	455,9	106,1	1547
2011	RM	20,7	37,7	5,4	7,8	22,5	82,4	22,2	10,3	7,8	9,1	37,4	17,7	547,2	185,4	2428
2012	RM	17	23,8	10,7	10,3	15,7	61,6	20,2	8,9	11,1	12,3	32,6	20,5	413,9	21,4	1760
Media ± SD		14,7±5,1	25,2±8,7	4,2±4,9	6,4±3,3	13,5±7,0	57,4±18,8	18,2±3,6	8,1±2,3	7,2±2,9	8,2±3,2	31,4±5,1	16,3±3,5	482,7±59,4	108,9±67,6	437,4±119,8
2009	CH	10	20,4	1	4,9	10,3	64,5	16,8	8	7,7	8	33,2	8,1	592,7	179,5	2092
2010	CH	9,8	20,2	0,5	4,6	9,3	64	17,9	6,8	7,6	7,6	29,9	14,4	506,1	110	1760
2011	CH	16,3	30,6	2,8	4,9	15,8	85,4	22,4	8,8	6,6	10,6	32,1	15,1	539,6	109,2	2104
2012	CH	16,3	24,6	12,2	12,2	16,2	51,3	19,4	6,8	13,7	12,1	36,3	21,9	473,5	6,3	1761
Media ± SD		13,1±3,7	24,0±4,9	4,1±5,5	6,7±3,7	12,9±3,6	66,3±14,1	19,1±2,4	7,6±1,0	8,9±3,2	9,6±2,1	32,9±2,7	14,9±5,7	528,0±50,9	101,2±71,4	401,1±72,5
2009	QB	9,8	18,3	1,1	4,5	8,8	45,1	15,3	6,6	6,6	6,1	26,9	11,6	469,2	123,1	1736
2010	QB	21,4	33,4	2,2	9,2	16,7	69,7	19,3	7,6	7,8	8,2	47,4	22,8	539,8	179,3	2362
2011	QB	23,2	35,4	2,6	6,2	13,2	77,4	23,3	8,9	4,4	8,6	37,6	27,6	502,9	147	2188
2012	QB	14,8	22,2	11,9	11,2	15,1	53,5	18,5	7,6	13,6	12	36	25	425,4	16	1683
Media ± SD		17,3±6,2	27,3±8,4	4,4±5,0	7,8±3,0	13,4±3,4	61,4±14,7	19,1±3,3	7,7±1,0	8,1±3,9	8,7±2,4	37,0±8,4	21,8±7,0	484,3±48,7	116,4±70,7	474,9±135,5

Anexo VI: Significaciones obtenidas entre los diversos factores climáticos estudiados y los compuestos aminoacídicos analizados tras el análisis de la varianza (ANOVA). Los asteriscos *, **,*** indican el grado de significación ($P < 0,05$, $P < 0,01$, $P < 0,001$ respectivamente).

Aminoácidos	Año	Subzona	Exposición	Altitud	Temperatura	Año*Subzona
L-Fenilserina						
Taurina	***	**				
L-Feniletilamina	***					
L-Ac. Aspártico						
L-Treonina						
L-Serina						
L-Asparagina						
L-ácido glutámico						
Sarcosina						
Glycina						
L-Alanina						
L-Citrulina						
L- α -amino-n-ácido butírico	***					
L-Valina						
L-Cystina	***					
L-Metionina	*					
L-Isoleucina						
L-Leucina						
L-Tirosina	***					
β -alanina	***					
L-Phenylalanina						
L-Homocysteína						
γ -amino-n-ácido butírico	*		*			***
Ethanolamina	*		*			*
desconocido	*					
L-Ornitina	*					
L-Lysina						
L-Histidina						
L-Triptófano						
L-Arginina	***					
L-Hydroxiprolina						
TAC						
TAN						
YAN						
TAS	*					

Anexo VII. Significación obtenida tras el análisis de correlaciones entre la fracción libre y ligada de los aromas y los aminoácidos.

Familia	Libres	Phser	Taur	Pea	Asp	Thr	Ser	Asn	Glu	Sarc	Gly	Ala	Citr	Aaba	Val	Cys	Met	Cysth	Ile	Leu	Tyr	Bala	Phe	Homocys	Gaba	Ethan	Orn	Lys	His	Trp	Arg	Hypro	Pro
Alcohol	2-metil-1-buta											(-)*		(-)*			(-)*		(-)*														
C6	E-2-hexenal							(-)*				*		*			*																
C6	1-hexanol											*		*			*															*	
C6	E-3-hexenol								*																								
C6	E-2-hexenol				*																												
C6	Z-2-hexenol																								(-)*								
Alcohol	1-octen-3-ol																	**															
Alcohol	2-etil-1-hexanol			*								*				*			*		*												
C.Carbonil	Benzaldehido	*																								**							**
Alcohol	Ac. bencilico						(-)*																			**							
Ác. Graso	E-2-hexenoico									(-)*	(-)*													(-)*			(-)*	(-)*					
Fenol	Vanillina							(-)*																							(-)*		
Ác. graso	Ac. hexadecanoico							*																									**
Familia	Ligados	Phser	Taur	Pea	Asp	Thr	Ser	Asn	Glu	Sarc	Gly	Ala	Citr	Aaba	Val	Cys	Met	Cysth	Ile	Leu	Tyr	Bala	Phe	Homocys	Gaba	Ethan	Orn	Lys	His	Trp	Arg	Hypro	Pro
C6	Hexanal		*																							*							*
Alcoholes	3-metilbutanol				(-)**																												
C6	E-2-hexenal			*		*	*													*		**											
Alcoholes	2-heptanol+... ¹															**																	
C6	1-hexanol													**					**				*										
C6	Z-3-hexenol																	**															
Alcohol	1-octen-3-ol		*							**	*															*		*					
C.Carbonil	Benzaldehido										*													*				*	*	*			
Terpeno	linalol				(-)*	(-)*									(-)**				*				(-)*			(-)*	(-)*						
Alcohol	1-octanol											*						**		*		*											
Terpeno	Nerol																**					*											
Terpeno	Geraniol	(-)*																		(-)*										(-)*			
Ác. Graso	Ác.hexanoico							(-)*								(-)**				*							*				(-)*		
Alcohol	2-feniletanol			*		**	*								**					*								*					
Ác. Graso	Ác. E-2-hexenoico								*							*																*	
Fenol	Vinilguaiacol																				*												
Terpeno	E-8-hidroxilinalool						(-)**																										(-)*
Terpeno	Z-8-hidroxilinalool											(-)*																					
Terpeno	Ác. geránico										*		*			*																	
C13	3hid-βdamascona					(-)*									(-)*								(-)*					(-)**					
Fenol	Vanillina														*								**			**		**					
Fenol	Metilvanillato									*	*											*					**						
C13	3-oxo-α-ionol																	*															
Fenol	Acetovanilona	(-)*																								(-)*							(-)**
C13	4oxo78dihidroβion	*																		*								*					
Ác. Graso	Ác. hexadecanoico	*																			*								*				

Los asteriscos *, **, *** indican el grado de significación P< 0.05, P< 0.01, P<0.001 respectivamente; (-): correlación negativa.